



This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

- + *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
- + *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
- + *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
- + *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at <http://books.google.com/>

WIDENER LIBRARY



HX HCPV 6

135.61 B.d. Feb. 1895.



Harvard College Library

FROM THE REQUEST OF

JOHN AMORY LOWELL,

(Class of 1815).

This fund is \$20,000, and of its income three quarters
shall be spent for books and one quarter
be added to the principal.

20 Jul. 1894. - 14 Jan. 1895.

SCIENCE CENTER LIBRARY

CHEMISCHES CENTRAL-BLATT.

VOLLSTÄNDIGES REPERTORIUM

FÜR

ALLE ZWEIGE DER REINEN UND ANGEWANDTEN CHEMIE.

LXV. JAHRGANG (IV. FOLGE. VI. JAHRGANG) BAND II.

JULI BIS DEZEMBER 1894.

UNTER MITWIRKUNG VON

DR. G. BODLÄNDER IN CLAUSTHAL. — DR. E. FROMM IN FREIBURG IN B. — DR. HEFELMANN IN DRESDEN. — PROF. DR. JANEČEK IN AGRAH. — DR. RICH. JOS. MEYER IN BERLIN. — DR. F. MUHLERT IN PRAG. — DR. NAUEK IN ST. PETERSBURG. — PROF. DR. W. NERNST IN GÖTTINGEN. — PROF. DR. F. NIES IN HOHENHEIM. — R. W. PALMAER IN UPSALA. — DR. B. PROSKAUER IN BERLIN. — PROF. DR. R. SACHSSE IN LEIPZIG. — DR. A. SAUER IN HEIDELBERG. — DR. W. SCHMITZ-DUMONT IN THARAND. — DR. V. WACHTER IN NÖRDLINGEN. — DR. A. WIHTOL IN ST. PETERSBURG.

REDIGIERT VON

PROF. DR. RUD. ARENDT.

MIT ZAHLREICHEN ABBILDUNGEN, SYSTEMATISCHER INHALTS-ÜBERSICHT,
AUTOREN- UND SACHREGISTER.

HAMBURG UND LEIPZIG,
VERLAG VON LEOPOLD VOSS.
1894.

135.61

677-6 1894, Feb. 20 - 1895, Jan. 14.
Leipzig, 1894.

SCIENCE CENTER LIBRARY

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Systematisches Register.

I. Physikalische Chemie.

Elektrizität.

Grundgesetz d. Elektrolyse 1. Verh. von Legierungen im galvanischen Element 265. Lichtempfindliche Elektrode 353. Umwandlungselement 353. Thermochemische Vorgänge im Sekundärelemente 403. Galvanisches Element mit Mg 327. Sekundärelemente 1030.

Licht.

Jodwert d. Sonnenlichtes 577. Refraktometr. Unterss. 1. Brechungsvermögen d. metallorgan. Verbb. 1. Atomistische Brechung einiger Elemente 1. Phosphoreszenz 225. 769. Absorptionsspektren v. Gläsern 506. Spektrum des Kaliums, Natriums u. Kadmiums 769. Fluoreszenzerscheinungen 5.

Drehungsvermögen aktiver Körper 5. Rotationsvermögen gelöster Körper 139. Rotationsvermögen 353. Einfl. d. Stellungsisomerie auf d. Drehungsvermögen optisch aktiver Körper 354. Einfl. der Temperatur auf d. optische Aktivität v. organ. Fl. 403. 577. Veränderung des Rotationsvermögens mit d. Temperatur 404. Rotationsvermögen von Pyruvin- u. Milchsäureamyläther 404. Diacetyl-glycerina. 404. 577. Magnet. Drehung v. Verbb., welche Acetyl enthalten 506.

Apparate.

Quecksilberluftpumpe 137. Vakuumwasserbad 137. Neue Siedegefäße. Verhütung des Siedeverzuges 137. Selbstthätige

Quecksilberluftpumpe 185. Beckmann's Siedeapp. 185. Waschvorrichtung 305. Schüttelwerk 305. Niveaualter 306. Quecksilberthermometer für hohe Temperaturen 306. Darst. beliebiger Minderdrucke 306. Dampfdichtebest. 401. Filterplatten 401. Verschlussvorrichtung für Flaschen 402. Neue Muffelöfen 402. Regelmäßigkeiten v. Siede- u. Schmelzpunkten 405. Gasbaroskop 465. Ozonisierungsapp. 465. Elektrolytische App. 500. Primäre Volta'sche Batterie 500. Trockenschrank 505. Refraktometer 505. Akkumulatoren 636*. Ausnutzung des Druckes komprimierter Gase 636*. Glasätzflüssigkeit 641. Heberaussauger 641. Sicherheitslampe mit Wasserstoffzufuhr zur Prüfung d. Grubenwetter 641. Extraktionshülsen 641. Regulieren d. Temperatur in Trockenkästen 642. Extraktionsapp. 642. Dochtloser Bunsinbrenner 721. Vorrichtung zum automatischen Anzünden oder Auslöschen d. Gasflamme 721. Neues Luftpyrometer 722. Die Westphalwage für Wachs u. Harz 722. Gaswaschflasche mit Flüssigkeitsdichtung 723. Viskosimeter 723. 1027. Automatische Pipette 825. Verbesserter Trockenkasten 825. Kontinuierlich wirkende Gasentwickler 826. Gravimeter für Zuckeranalysen 913. Lysimeter 913. Filtrier- u. Fällungsapp. 913. Gerät für erleichtertes Einstellen schäumender Fl. auf d. Marke 1025. Destillationsapp. 1025. Sicherheitsvorrichtung für Pferde-reiter 1025. Neuer Lufttrockenschrank 1026. Aerodekterköhlchen 1026. Ein Trockenschränkchen aus Aluminium 1028. Laboratoriumsapp. 1029.

II. Allgemeine Chemie.

Allgemeines.

Chem. Eigenschaften von Gasen 5. 225. Sedimentation u. Farbstoffabsorption 7. Dissociation d. W. 7. Löslichkeitsgesetz d. normalen Körper 7. Formel v. Van der Waals 8. Graphochem. Rechnen 8. Änderung d. Leitfähigkeit 8. Reaktionsgeschwindigkeit in nicht homogenen Systemen 9. Reaktionsgeschwindigkeit u. Siedepunkt 9. Stereoisomerie 9. Affinitätskonstante 11. Farbe d. Salze in Legg. 11. Stereochemie 11. Einw. von Cl in Ggw. v. Schwefels. 11. Zahl der möglichen Isomeren bei Kohlenstoffverb. 11. Best. von Umwandlungsprodd. auf elektrischem Wege 12. Fraktionierte Fällung 13. Thermodynamische Deutung d. Maxwell'schen Gesetzes 14. Korrespondierende Legg. 14. Beziehung von Gefrierpunktsdepression u. osmotischem Druck v. Legg. 139. Best. d. Gefrierpunktes verd. Legg. 140. Diffusionsfähigkeit einiger Elektrolyte in Alkohol 140. Prioritätsreklamation 141. Chlorcalciumlogg. 141. Bemerkung gegen Dühring 142. Relative Affinität gewisser Säuren 142. 187. Potential des Wasserstoffs 143. Verflüchtigung von Salzen beim Abdampfen 145. Umwandlung v. mechanischer in chem. Energie 187. Elektrische Leitfähigkeit schwach dissociierter Stoffe 188. Dissociationstheorie d. Legg. 189. Dielektrizitätskonstante und chem. Konst. d. Dielektrikums 189. Konvektion, Sedimentation u. Diffusion 190. Innere Reibung v. Fl. und ihre chem. Natur 191. Lösungstension von Metallen 191. Zähigkeit fester Körper 226. Prinzip der größten Arbeit 226. Siedepunkt homologer Verb. 226. Diffusion v. Gasen in W. 227. Reines W. 265. Alkylsulfide 266. 508. Molekulargewichtsbest. an festen Legg. 355. Zus. v. Gasen, welche die Flamme ersticken 355. Substitution von Alkoholradikalen 355. Theorie der Fl. und Gase 356. Thermodynamische Ableitung der Zustandsgleichung 356. Prüfung v. Dühring's Gesetz 356. Beziehung zwischen d. Dichte einer Salzlg. u. d. Molekulargewicht d. gelösten Salzes 356. Konst. anorgan. Verb. 357. Historische Notiz 357. Reziproke Salzpaare 405. Osmotischer Druck v. Legg. 406. Löslichkeit v. Gasen 406. 578. Molekulargewichts-

best. 406. Innere Reibung d. Legg. 406. Der kritische Zustand 407. Leg. und Pseudolog. 507. 508. Lichtbrechung u. Dichte verd. Legg. 508. Leistungen u. Ziele der physikal. Chemie 508. Dichtigkeit verdünnter wss. Legg. 509. Siedepunkt verdünnter Legg. v. W. in Alkohol u. Äther 509. Die mit der Vermischung konzentrierter Legg. verbundene Änderung d. freien Energie 509. Durchgang von H durch Pd-blech 510. Best. des osmotischen Druckes v. eiweißhaltigen Fl. 577. Prioritätsanspruch von Prof. Spring 577. Erwiderung gegen Lea, über Prioritätsansprüche 577. Molekulare Asymmetrie 577. Einfluss des Druckes auf d. Eigenschaften v. Legg. 578. Volumänderungen bei d. Neutralisation starker Säuren und Basen 579. Methoden u. App. zur Verfolgung von Gasreaktionen 579. Gemenge u. Verb. 580. Oxydation v. Phosphor, Schwefel u. Aldehyd 580. Tautomerie 643. 770. Substitution der an N u. O gebundenen Alkoholradikale 643. Schmelzung und Verflüchtigung durch den elektrischen Bogen 643. Volumänderung beim Schmelzen für eine Anzahl von Elementen 646. Erniedrigung des Gefrierpunktes des Lösungsmittels durch Elektrolyte 646. Die Grenzen d. Elektrolyse 647. Spez. Gew. u. Dichte 647. Spezifische Wärme der SO₂ 647. Oberflächenspannung und osmotischer Druck 647. Gesetz gasförmiger Mischungen 769. Spez. Wärme d. W. 770. Elektrisches Leitungsvermögen d. Äther 770. Saccharimetergrade 770. Gefrierpunkt isomorpher Mischungen 771. Schmelzwärmen organ. Verb. 771. Potentialdifferenzen zwischen Metallen u. Elektrolyten 827. Theorie der elektrolytischen Dissociation 827. Schmelzpunkt v. Gemischen isomorpher Salze 828. Elektrostriktion durch freie Ionen 828. Gesättigte Legg. 828. Entstehungszustand 829. Adsorption 830. Konstitutionsbest. auf kryoskopischem Wege 830. Eigenschaften bei festen Metallen 831. Molekulare Oberflächenenergie 831. Depression einiger Körper in Alkohol-Wasser-Gemischen 832. Oberflächenenergie d. Ester 832. Komplexität u. Dissociation v. Flüssigkeitsmolekülen 832. Widerstandsbest. v. Elektrolyten 832. Mischung v. Fl. 833. p-Xylol als Lösungsmittel bei kryoskopischen Unter-

nungen 915. Maximum der Temperaturenniedrigung beim Gefrieren von Gemischen 915. Kryoskopisches Verh. v. Substanzen mit gleicher Konstitution wie das Lösungsmittel 915. Latente Verdampfungswärme d. gesättigten Alkohole d. Fettreihe 915. Erstarrungspunkte verschiedener Alkohol-Wassergemenge 1030. Raumisomerie d. Carbodiphenyl- u. ditolylimide 1031. Anw. d.

Trouton'schen Gesetzes auf d. gesättigten Alkohole d. Fettreihe 1031. Der Entstehungszustand 1031.

Thermochemie.

Salzbildg. in alkoholischer Lsg. 14. Berichtigung 145. Wärmewert d. Bestandteile der Nahrungsmittel 833. Kalorimetrische Unters. 916.

III. Anorganische Chemie.

Allgemeines.

Einfl. d. Feuchtigkeit auf die chemische Reaktion 73. Löslichkeit anorgan. Salze in organ. Fl. 724.

Metalloide.

Wasserfreie und wasserhaltige Verbb. 15. Kristallographie normaler Alkalisulfate 228. Kristallographische Mitteilungen 1032. 1033.

Sauerstoff.

Das atmosphärische Ozon 545.

Luft.

Das neue Element 545. 725. Neues gasförmiges Element in d. Atmosphäre 545.

Schwefel.

Amidosulfonate u. Sulfazotate 74. Oxydierende Wrkg. d. Luft auf Schwefel 74. Best. d. Feinheit d. Schwefels 267. Löslichkeit von Sulfur praecipitatum in Schwefelkohlenstoff 267. Reaktionen überschwefelsaurer Salze 407. Einw. v. SOCl_2 auf anorgan. und organ. Säuren 510. Elektrolyse der Nitrosylschwefels. 643. Unterschweifige (hydroschweifige) Säure 937. Erstarrung d. Schwefels. 961.

Selen.

Einfluß des Druckes auf die Verb. von H und Se 267.

Chlor.

Darst. von Chlor für Laboratoriumszwecke 511.

Jod.

Einw. v. Wärme auf Jodate und Bromate 74. 580. Lösungsvorgang 558. Einw. v. Reduktionsmitteln auf Jodsäure 511. Lösungszustand d. Jods 580.

Fluor.

Fluoplumbate 74. 512. Fluorwasserstoff 1032.

Stickstoff.

Reines N_2O 15. Darst. v. freiem Hydroxylamin 16. Chemisch reine Salpeters. 74. Salze der Stickstoffwasserstoffsäure 228. Stickstofftrioxyd 771. Nichtexistenz v. gasförmigen Salpetrigsäureanhydriden 937.

Phosphor.

Phosphorpentoxyd 16. Phosphors. 228. Thiohypophosphate 513. Chlor auf Phosphoniumjodid 648. Darstellungsweise d. Phosphorwasserstoffes 772.

Arsen.

Das gelbe Arsen 17. Gelbe Modifikation des As 833.

Antimon.

Brechweinstein 191. Antimonigssäurehydrat 938. Antimonsinnober 1032.

Kohlenstoff.

Graphite aus Metallen 191. Chemische Forschung in ihrer Beziehung zur Metallurgie 558. Verb. von Chlor mit CO 513. Atomgewicht d. Kohlenstoffes 546. Graphit 609. Darst. von Tetrabromkohlenstoff 884*.

Bor.

Dimorphismus des Kaliumfluorborats 75.
Bromierte Boracite 267. Borsäurewerke
in Lardareto 513.

Kiesel.

Siliciumverbb. 359. Darst. einer krystalli-
nischen Kohlenstoffsiliciumverb. 935*.

Wasserstoff.

Atmosphärisches Wasserstoffhyperoxyd 17.
Absorption des Wasserstoffs im W. 75.
Verflüssigung v. Wasserstoff 725. Atom-
gewichte des Wasserstoffes und Sauer-
stoffes 938.

Zus. des Wassers 408.

Metalle.**Allgemeines.**

Wasserhaltige Metallchloride 192. Bin-
dung des W. in anorgan. Salzen 559.
Einw. des Stickoxyds auf Metalle 546.
Einfluss der Gelatine auf die doppelte
Zersetzung d. Salze 546. Wasserhaltige
Metallchloride 609.

Kalium.

Oxydation von Alkalimetallen 75. Amide
von Natrium, Kalium und Lithium 75.
Kalium jodatum 192. Gehalt d. Salpeter
an Perchlorat 513. Doppelchloride des
Goldes mit den Alkalimetallen 609.

Natrium.

Flüchtigkeit v. NaF 268. Flüchtigkeit d.
Borax 268. Verh. d. Natriumsuperoxyds
gegen Alkohol 725. Natriumpyrophos-
phate 726.

Ammonium.

Zus. d. käuflichen Ammoniumcarbonats 75.
Kritische Präparatenstudien 547. Metall-
doppelsalze d. Diammoniums und Di-
amids 834. Einw. v. Phosphorwasser-
stoff auf Kalium- u. Natriumammonium
834.

Thallium.

Eigenschaften d. Schwefelkohlenstoffes 17.
Thalliumtrijodid 18. Atomgewicht des
Thalliums 18. Kohlensäurehydrat 514.
Saures Thalliumcarbonat 773.

Cäsium.

Cyanflamme 76. Eigenschaften d. Cäsium-
haloide 229. Einw. von H auf Cäsium-

oxyd 229. Doppelchloride und -bromide
v. Cs, Rb, K u. Am mit Eisenchlorid 836.

Rubidium.**Lithium.**

Darst. d. 3-Hydrate d. Brom- und Chlor-
lithiums 515. Doppelsalz v. Jodlithium
und Jodblei 515.

Calcium.

Löslichkeit von wasserfreiem Gips 515.
Basische Ca-Salze 516. Erhärten von
Gips 609. Hydratation von CaBr₂ und
CaJ₂ 773.

Barium.

Künstliche Darst. von Barium- und Stron-
tiumverbb. 18. Bariumnitrid 516.

Magnesium.

Hydrate von Brom- und Jodmagnesium
610. Magnesiumnitrit 726. Einw. des
Phosphortrichlorids auf Magnesium-
nitrid 961.

Aluminium.

Einw. d. Al auf den C 18. Krystallisiertes
Aluminiumcarbid 268. Aluminium 268.
Darst. von Aluminiumsulfid 464. Re-
duktion v. Thonerde etc. durch Wasser-
stoff 727. Alaune 727.

Cer und seltene Metalle.

Trennung der seltenen Erden 516. Chemie
d. Cers 773. Thoriummetaoxyd 962.

Chrom.

Molekulare Umwandlungen einiger Chrom-
verbb. 19. Komplexe Säuren 19. Chlor-
u. amidochromsaure Salze 230. Chlor-
chromsaures Kalium 359. Neue Unters.
über Chrom 408. Amidochromate 610.
Ameisensaures Chromoxyd 836.

Eisen.

Reduktion von Eisenchlorid durch Zinn-
chlorür 76. Umwandlung des Eisens u.
C beim Härten 77. Einw. von Eisen-
chlorid auf Kaliumjodid 360. Schottisches
Eisen 409. 583. Hydrate von Eisenjodür
und -bromür 610. Einw. von Ferrisulfat
auf Jodkalium und Jodwasserstoff 648.
Eisenrhodanid 837. Legierungen v. Fe
mit Mo, Wo und Cr 962.

Mangan.

Stickstoffverbindungen des Mangans 548.

Kobalt.

Konst. d. Kobalt-, Chrom- und Rhodiumbasen 963.

Nickel.

Uran.

Triacetate eines Uranyls 192.

Zinn.

Merkwürdige Bildg. d. grauen Modifikation d. Zinns 409. Weisses, in Ammoncarbonat lösliches Zinnsulfid 939.

Gold.

Fällung von Gold aus Cyanidlsgg. durch Aluminium 72*. Colloidales Gold 409.

Platin.

Haloidsalze des Platins 410. Platinsaltze 727.

Palladium etc.

Doppelbromide d. Pd 230. Ruthenium 269.

Blei.

Eigentümlicher Fall von Metallfällung 22. Flüchtige Verbindungen des Bleisulfids 192.

Einw. von Bleisulfid und -sulfat auf Bleioxyd 410. Existenz d. flüchtigen Verb. PbS_2O_3 410. Existenz d. flüchtigen Bleisulfids 411. Darst. von Bleisuperoxyd 412. Unters. über die Orthoplumbate d. Erdalkalien 727.

Silber.

Verbb. des NH_3 mit Silbersalzen 22. Löslichkeit d. Chlor-, Brom- und Jodsilbers 270. Silberlsgg. 837. Silber durch Reduktion des Sulfides 887. Kolloidales Silber 966.

Quecksilber.

Löslichkeitsverhältnisse 23. Molekularzustand d. Calomeldampfes 193. Molekulargewicht des Quecksilberchlorids 548. Flüchtigkeit d. Quecksilberchlorides 649. Darst. von Kalium-Quecksilberjodid 728. Sublimation d. roten und gelben Quecksilberjodids 939. Merkurisulfate 1032.

Kupfer.

Kupferbromid 78. 360. Mangantrichlorid und Chlorokupfers. 989.

Wismut.

Wismutsalze 966.

Kadmium.

Molybdän.

Einw. von Phosphorpentachlorid auf Molybdäns. 231. Komplexe anorgan. Säuren 271. 360. Reaktion zwischen Molybdänsäure und Kaliumchromat 548. Einw. v. Molybdändioxyd auf Silbersalze 549. Schwedigmolybdänsäure Salze 650. Darst. v. Molybdänhexachloriden 774. Molybdänamide 967.

Wolfram.

Komplexe anorgan. Säuren 231. Phosphorpentachlorid u. Wolframtrioxyd 549.

Vanad.

Einw. von Salzsäuregas auf vanadinsaures Natron 549. Vork. von Vanadin im künstlichen Natriumhydrat 940.

Niob.

Versuche mit d. Oxyden von Columbium und Tantal 583.

Legierungen.

Chem. Natur der Metalllegierungen 651. 728. 837.

IV. Organische Chemie.

Allgemeines.

Reduktion d. Nitroverb. 24. Anomalien bei Verkettungen 193. Einw. von Borfluorid auf einige organ. Verb. 549. Ungesättigte Säuren 968.

Krystallographie.

Krystallographische Untersuchung einiger organischer Substanzen 1032.

Reihe der fetten Körper.

Kohlenwasserstoffe.

Ungesättigte Kohlenwasserstoffe 774. Perchloräthylens 195. Bromderiv. d. Perchloräthylens 307. Kondensation von Caprylen 611.

Konst. der Salze der Nitroparaffine 729. Das zweiwertige Kohlenstoffatom 731. Athanhydrazoäthan 735. Acetylen, eine

Warnung 970. Darst. d. Paraffine 971. Neue Klasse inaktiver KW-stoffverb. 972. Die niederen Paraffine; Athan u. Propan 972.

Alkohole.

Einw. v. Trioxymethylen auf Alkohole 78. Chlorierung d. Alkohols 467. Chlorierung des Acetons 468. Chlorierung des Äthers 468. Einw. von Cl auf Isobutylalkohol 145. Rhodinol 517. Synthese ungesättigter Alkohole 736. Verb. d. Formaldehyds mit mehrwertigen Alkoholen 307. Invertierende Wirkungen des Glycerins 195. Zwei neue Hexite 195.

Säuren.

Konst. d. fetten Säuren 549. Oxydation normaler fetter Säuren 271. α -Brompropionsäure 652. α - β -Dibromisovalerians. 653. Dimethakryls. 653. Umwandlung der Brassidins. in Isoerukas- und Erukas. 271. Oxydation d. Brassidins. mit Kaliumpermanganat in alkal. Lsg. 271. Umwandlung d. Elaidins. in Isoöl- und Ölsäure 271. Geschichte der Behens. 271. Einw. von Natriumdisulfit und schwefliger Säure auf Öl- u. Eruksäure 271. Konst. der Öls., Erukas. u. der mit ihnen isomeren Säuren 272. Brom- und Oxysebacins. 24. Unters. des Suberons 24. Oxyterpenyls. 25. Anhydride der Kork-, Azelaïn- und Sebacinssäure 79. Oxydationsprodd. des Carvons 196. Neue Darst. der α_1 - α_2 -Dimethyladipins. 232. Ricinusöl-, Ricinelaïdin- und Ricinestearols. 272. Derivate der Glykols. 308. Derivate der Milchs. 309. Derivv. der beiden α -Oxybutterss. 310. Derivv. der Mandels. 311. Derivv. der Äpfels. 311. Derivate der Weins. 312. Derivv. der ein- u. zweibasischen α -Oxy-säuren 412. Einw. d. Lichtes auf Oxalss. 79. Kondensation von Methyläthylketon mit Malons. 232. Synthese d. Mesoxals. 416. Abbau des Dioxobernsteinsäureesters 25. Stereoisomere α -Methyl- β -chlorcrotons. 26. Einw. v. Äthyl- diammin auf Dicarbons. 79. Einw. des Essigsäureanhydrids auf Bernsteins. 79. Einw. des Äthylendi-amins auf die Anhydride zweibasischer Säuren 79. Anilin und Iodidibrombernsteinsäureester 272. Disubstituierte Bernsteins. 653. Gechlorte Bernsteinss. und

Chlormaleïns. 654. Darstellungsweise der Glutars. 737. Verb. der Maleïns. beim Erhitzen 26. Brommesacons. 313. 673. Bildung von Brenztraubensäure 26. Brech Weinstein 79. Löslichkeit v. Cremor tartari in Alkohol 232. Oxydation von Weins. 416. Synthetische Bildung von Mesoweinsäure und Traubensäure 737. Thalliumtartrate 1034. Dehydroschleimsäure aus δ -Methylbrenzschleims. 233.

Äther.

Löslichkeit d. Äthyl oxydes in W. u. wss. Salzs. 197. von Äthyläther 518. Epi-äthylin 549. Nitroso-butyrat d. Methyls u. Äthyls 611. Einw. alkalischer Nitrite auf d. Äthylbrompropionat 612. Einw. v. Natrium-malonäthylester auf Benzalacetone 673. Acetyllessigsäureäthylester 26. Darst. des Methylendiacetessigesters u. seiner Homologen 72". Neue Derivv. des Cyanessig- u. Cyanbernsteinsäureesters 79. Extraktion der freien Säuren aus dem Bienenwachs 584. Polymeres Epichlorhydrin 27. Sonnenblumenöl 79. Verb. d. fettsauren Alkalien u. d. Seifen in Ggw. von W. 313. Kürbisöl 518. Haferfett 918.

Aldehyde.

Valeraldehyd 27. Formol 169. Kondensation des Formaldehyds mit Fettalkoholen 469. Verb. d. Chloralhydrates zu Alkohol 584. Einw. der Haloidsäuren auf Formaldehyd 584. Kondensationen mit Formaldehyd 737. Antiseptische Eigenschaften der Dämpfe des Formaldehyds 857. Darst. von gasförmigem Formaldehyd 857. Einw. von Blausäure auf ungesättigte Aldehyde 551. Platinverb. d. Glyoxalins 197. Oxalendiamidoxim 551. Formylchloridoxim 940.

Ketone.

Kondensation von Aceton mit Malons. 27. Einw. d. salpetrigen Säure auf Aminouracil u. Aminoceton 775. Acetonlsgg. 775. Einw. d. Schwefelchloride auf Acetylaceton 27. Konst. der Oxybehens. 838. 2,3-Undekadion 839.

Schwefelverbindungen.

Geruchsverhältnisse der Alkylsulfide 28. Trimethyl-trimethylen-trisulfon 274. Selenetine 416.

Metallorganische.

Dimethylarsin 80. Äthylphosphors. 80. Quecksilberformamid 738.

Amine, Amide, Imide, Phosphine etc.

Oktomethylendiamin 28. Bildg. v. Alkylhydroxylaminen 29. Isonitramine 146. Nitramine d. Harnstoffgruppe 147. Triacetamin 197. Einw. v. Äthylendiamin auf Phoron und Mesityloxyd 198. Einw. v. Methyljodid auf Hydroxylamin 252. Einw. v. Thiophosgen auf Äthylendiamin 273. Reduktionsprodd. v. Nitroverb. 273. Cholin 314. Derivate der Propylamine 417. Geschwefelte Abkömmlinge d. Propylamins 673. Hydroxylamin 674. Amidoartige Deriv. d. Hydroxylamins 858. Chlorderiv. d. zusammengesetzten Ammoniake 918. Propylpropylenidenamin 972.

Amidofumarderiv. 80. Nitramid 418. Darstellung von Glykokollderiv. d. Amidoacetophenone 464. Konst. d. Säureimide 655. Propylacetamide 973.

Deriv. d. Glutamins. 29. Diamidopropions. 233. Amidos. durch Spaltung vegetabilischer Proteinsubstanzen 417.

Beständigkeit der Imide zweibasischer Säuren 274. Succinimid 274.

Acetonitrile 198. Diazomethan 418. Tribromacetonitril 552.

Tri-, Tetra-, Pentamethylen.

Trimethylen u. Propylen 29. Synthese d. Pentamethencarbons. 29. Hexamethylen-dibromid 81. Tetramethylen-dicarbons. u. Pentamethylen-dicarbons. 82. Einw. v. CH_3ClBr auf Ammoniak in methylalkoholischer Lsg. 147. Einw. v. CH_3Cl_2 auf Ammoniak in alkoholischer Lsg. 147. Synthese v. Hexamethylen-derivaten 419. Produkte der Einw. d. Chlors auf Trimethylen 839.

Furfuran.

Methylcyclopentenon 199. Neue Holzölbestandteile 200. Salpetrigsäurefurfuryl-äther 552. Furalcyanacryls. 739.

Pyrrrol.

α -Phenylpyrazolon 31. Darst. v. 1-Phenyl-2-oxäthyl-3-methylpyrazolon 182°. Darstellung von Pyrazolderiv. 182°. Isopyrazolone 234. Synthese d. Pyrrrolverb. d. Nitrosoketone 420. Pyrazolreihe 421. 422. Tautomeriefälle in d. Pyrazolreihe 422. 3(5)-Methylpyrazol 425. Darst. d. 1-Phenyl-2,3-Dimethyl-4-oxo-5-pyrazolone 464°. Pyrazolon und Isopyrazolon

553. Verh. einiger stickstoffhaltiger Kerne gg. nascierendes Brom 840.

Thiophen.

Dithienyle 316. Einw. v. Schwefels. auf Bromthiophene 973.

Kohlehydrate.

Neue Publikationen über Kohlehydrate 31. Blaue Jodstärke 147. Abbau der Stärke 426. Veränderung der im heißen Glycerin gelösten Stärke 918.

Pentosen u. Pentosane 82. Rhamnose 275. Prunose 817. Bemerkungen zu Araban 360. Verh. d. verschiedenen Zucker gg. reine Hefen 360. Konst. d. Anilinverb. d. Glucose 360. Lävoglucosan 360. Rechtsdrehende Bienenhonige 584. Rechtsdrehende Blütenhonige 612. 656. Kohlehydrate d. Bierwürze 655. Zus. d. Honigtaus 739. Sind Blütenhonige, welche eine abnorme Menge Rohrzucker enthalten, verfälscht? 739. Maltose 740. Verb. v. Zuckerarten mit primären Hydrazinen 776. Zersetzungsprodd. d. Glucose 776. Zersetzung der Glucose durch Alkalien 863.

Araban 31.

Achroodextrin 864.

Reaktionen d. Pektinsubstanzen 469.

Natürl. Oxycellulosen 83. 148.

Cyanderivate.

Fabrikation v. Rhodaniden 1024°. Guanidin 83.

Kohlensäurederivate.

Oxyurethan 32. Urethan 32.

Verbrennung der Eiweißkörper im Organismus 148. Harnsäurehydrat 149. Neue Harnstoffsalze 149. Metallderivate des Formyl- und Acetylharnstoffs und der Oxalura. 149. Darst. v. Harnstoff 464. β -Phenyl- γ -methylhydantoin 656. Neue Bildungsweise d. Sulfavinurs. 741. Harnstoffabkömmlinge d. Tribrombrenztraubensäure 741. Stickstoffkohlenoxyd und diharnstoff 941. Tetrapropylharnstoff 973.

Einw. v. Jod u. Kalilauge auf Harns. 889. Harns., Adenin u. Hypoxanthin 919.

Aromatische Reihe.**Allgemeines.**

Wrkg. der Salpeters. auf Isopropylbenzol 33. Konst. d. Ringsysteme 200.

Kohlenwasserstoffe.

Verh. einiger Benzolderivv. gg. nascieren-
des Brom 203. Konst. d. Benzols 203.
Paradiacetylbenzol 777. Einw. d. elek-
trischen Stromes auf Benzol 361. Elek-
trolytische Reduktion aromatischer Nitro-
körper 361. Benzolkern 427. 839. Konst.
d. Benzols 428. Dinitrobenzole 553. Sym-
metrisches Trinitrobenzol und Dinitro-
phenol 554. Stereoisomerie der benzol-
diasulfosauren Salze 741.
Abkömmlinge des p-Cyanatoluols 674. Di-
nitrotoluole 675.
Derivv. d. Pseudocumols 83. Einw. von
Natrium auf Monobrommesitylen 777.
Nebenprodd., welche bei der Darst. des
Butyltoluols auftreten 275. Äthylbutyl-
benzol 276. Phenole d. Butyltoluols u.
dessen Äther 276. Nitroprodd. d. Butyl-
benzols 276. Bromiertes Butyltoluol 277.
Berichtigung 277. Butylnaphtalin 277.
Künstl. Moschus 840.

Phenole.

Verb. d. Natriumsalze v. Phenolen gegen
Mono- u. Dichloressigester 942.
Schmelzpunkt einiger Phenole und ihrer
Benzoläther 84. Espenteer 317. Darst.
v. Mono-Alkyl-m-amidophenolen 885*.
Darst. v. α -Hexachlorphenol 150. Verände-
rung d. Phenols durch Licht 318. Chlo-
rierung d. Phenols 428. Kondensations-
prodd. von o-Aldehyds. mit Phenolen
742. Quecksilberpikrat 840. Einw. von
Pikrina. u. Pikraten auf Metalcyanide
841. Darst. v. o-Brom-, bezw. o-Chlor-
phenol aus hocherhitztem Phenol 885*.
Derivv. des Carvols 361. Synthese des
symmetrischen Carvacrols 743.
Umwandlung v. o- in p- und v. p- in o-
Chinonderivv. 277.
Einw. v. Chinonen auf m-Nitranilin und
Nitro-p-toluidin 203. Raumisomere Chi-
nonoxime 278. Darst. von Tetrachlor-
chinon aus Hexachlorphenol 428. Einw.
v. PCl_5 auf Tetrachlorchinon 469.
Verbb. der Zucker mit den mehrwertigen
Phenolen 34.
Zus. des Kreosots 85. 204. 362. Krystalli-
siertes Guajakol 151. Zwei cyklische
Ester des Brenzkatechins 944.
Benzoresorcin 362. Derivv. d. 1,3-Diketo-
cyklohexans 743.
Triäthylphloroglucin 151. Chem. Funktion
d. Filixs. 279. 319. Xylose u. Phloro-
glucin 864.

Alkohole.

Kondensation aromatischer Alkohole mit
Nitrokohlenwasserstoffen 744. Synthese
aromatischer Oxyalkohole 778.

Synthese von Phenolalkoholen 555. m-
Nitrobenzylalkohol 675.
Konst. des Licareols 204.
Cholesterin 279.
Synthet. Darst. des Saligenins 657.

Äther.

Esterbildg. aromatischer Säuren 235. Ge-
setz d. Esterbildg. aromatischer Säuren
280. Ätherifizierung der aromatischen
Hydroxylgruppe 675.
Synthese mittels Cyanessigäther 363. m-
Phtaldicyanessigäther 470. p-Phtaldicyan-
essigäther 363.
Weinsäureäther mit aromatischen Radi-
kalen 85. Äthylenester zweibasischer
Säuren 657. Darst. v. Säureestern 885*.
Synthese des Benzophloroglucintrimethyl-
äthers 151. 428. Dinitrophenyläther von
Oximen 235. Darst. v. p-Phenetolcarb-
amid 885*.
Darst. v. Amidogujakol aus Nitroacet-o-
Anisidin 885*.
Darst. von β -Phenetidylcrotonsäureäthyl-
ester 886*.
Ester u. Ketone 428.
Darst. v. nitrierten Eugenyl- u. i-Eugenyl-
phenyläthern 183*.
Formo fluorescein 429. Phenolphthalän-
hydrid u. Gallfeinanilid 944.
Benzoylsuperoxyd 363. Kondensation von
Aldehyden und Cyaniden 364. Verbind-
ungsfähigkeit d. Blausäure mit Benzal-
dehyd in was. Lsg. 663. Wie schnell
bindet sich Benzaldehyd u. Cyanwasser-
stoff in verdünnter Lsg.? 675. Einw. v.
Natriumäthylat auf Benzaldehyd 676.
Darst. von Vanillin 504. Phenylhydrazone
des Salicylaldehyds 745. Darst. aroma-
tischer p-Sulfoderivv. des Protocatechu-
aldehyds 886*.
Verb. d. Pikrins. mit Anethol 86.
Darst. v. Methylenbivanillin 504.

Säuren.

Darst. v. aromatischen Sulfoss. 183*.
Reduktionsprodd. v. o-Sulfobenzoylchlorid
35. Synthese d. Hexahydrobenzoes. 85-
Isomere Nitrobenzoes. 36. Nitrobenzoes.
säuren 86. Thermische Unters. d. Nitro-
benzoes. 152. Darst. v. Acylsuperoxyden
152. Darst. d. Jodobenzoes. 260. Äthyl-
nitrols. u. Nitromethan 281. p-Methylen-
dihydrobenzoesäure 365. Dehydrogemi-
nation hydrierter Benzolcarbons. 365.
Verbb. der Reihe hydrierter p-Toluylls.
367. Derivv. d. Benzolbenzoesäure 368.
Dimethyl- und Diäthylamidobenzoyl-
benzoes. 368. 429. Isomere p-Methylen-
dihydrobenzoes. 978. Reduktion der
p-Dimethylamidobenzoes. u. d. p-Amido-

Metallorganische.

Neue metallorganische Verbb. 820.

Amine, Amide, Imide etc.

Reduktion der Nitroverbb. 89.
 Kondensationsprodd. aromatischer Amine 810. Phenylisoxazononimid 556. γ -Phenylpropylamin 746. α -Phenyläthylamin 746. Diazoamidobenzol 747. γ -Amidovaleriansäure und Methylpyrrolidon 747. Thioanilin von Mertz u. Weith mit dem Schmp. 105° u. ein neues Isomeres 976. Amidosulfos. 36. Blausäure, ein Reagens 97. Stereoisomere Anilverbb. 98. Saure Sulfate des Anilins, o- und p-Toluidins 153. Einw. v. Ammoniak u. primären Aminen auf o-Oxybenzylalkohol 371. Anilindarst. 371. Fabrik. von o-Nitranilin 556. Schwefelhaltige Begleiter d. Anilinbasen 780. Schwefelgehalt und Chlorkalkreaktion d. Anilins und Paraamidophenols 1035.
 Nitrite einiger Amine 37. Phenylhydroxylamin 206. o-Oxydiphenylamin 372. Darstellung v. Monomethylanilin 503. Einw. d. Anilinbasen auf Benzoin 556. Orthodiamine 978. Aminoäthylendicarbon säureester 979. Oxydation der aromatischen Orthodiamine und Orthoamidophenole 980.
 Einw. v. Phosphortri- u. Pentachlorid auf o-Toluyldianilin 679. Aldehydinkr. 680.
 Deriv. d. Oxazin- und Euhodinreihe 89. Gefärbte u. ungefärbte Deriv. des Di- und Triphenylmethans 89. Reduktionsprodukte alkylierter Azofarbstoffe der Naphthalinreihe 680. 681. Naphtylierte Benzolsulfamide d. Toluolsulfamide 682. Monosulfosäuren des Phenyl- β -Naphtylamins 682. Konst. des Bismarckbrauns 747. Triphenylmethanfarbstoffe 841. 907. Fluoresceinfarbstoffe 1086. Bildg. von Farbstoffen aus stereoisomeren Diazo- verbb. 1037.
 Synthetische Verss. mittels Natrium und Nitrilen 372.
 Tetramethylamidobenzhydrol 89. Phenylisoxazononimid 91. Reaktion d. Dihydroxams. 153.
 Tetrahydrocarbazol 747. Neue Synthese des Triazols 780.
 Phenylhydrazinformat, -laktat, Acetyl- u. Formylphenylhydrazin 153. Darst. von Kondensationsprodd. aus as-alkylsubstituierten Phenylhydrazinen und Salicylaldehyd 183°. Darst. von α -Formyl- β -phenylhydrazidobuttersäureester 188°. Einw. v. Phenylhydrazin auf Benzalmalonsäureester 206. Phenylhydrazin 282. Gemischte Formazylverbb. 282. Spaltung isomerer Amidine 284. Spaltungsprodd.

benzoesäure 974. Die stereoisomeren p-Phenylhexahydrobenzoesä. 1035.
 Darst. v. monomolekularen anorganischen Säurederiv. d. Isoeugenols 188°.
 Darst. von Salicylmetaphosphorsäure 503. Darst. v. Salicyls. 886°.
 p-Oxybenzoesäuremethylester 86.
 Bildg. v. Chlorhydrinestern 281.
 Indirekte Analyse 555.
 Synthese d. Homogentisins. 974.
 Deriv. d. Veratrums. u. d. Veratrols 281. Diäthylprotocatechus. 281.
 Truxillas. 87. Truxen 87. Diisosafröl u. Cubebin 745.
 Acetylalluss. 152. Darst. einer Sulfos. d. Galluss. 183°. Verh. d. trimethylgallussäuren Calciums bei der trockenen Destillation 282. Triacetylallussäure 519. Triacetylallussäure 975.
 Darst. einer borsäurehaltigen Gerbsäure- verbb. 886°.
 Deriv. der Oxyxanthone u. das Maklurin 319. Synthese d. Comen- u. Chloropyromekonsäure 555.
 Entstehung v. Oxyacetonen aus Phenylbrenztraubensäure 676.
 Reduktion des β -Ketohexamethylencarbon säureesters 745.

Ketone.

Einw. v. Oxaläther auf Dibenzylketon 36. Resacetophenon 87. Einw. primärer aromatischer Basen auf dissymmetrische Ketonverbb. 205. m-Oxyacetophenon 205. Säuren aus d. Dicyanhydrin d. Benzoylacetons 236. Einw. von Malonester auf Benzylidenacetone 470. 1,5-Diketone 659. Einw. v. Jodmethyl auf Resacetophenonkalium 746. Oxyäthylverbb. 778. Einw. v. Schwefelchlorür auf d. Cupri- deriv. des Acetylacetons und Benzoylacetons 975. Stellung d. Seitenketten in den Ketonen aus Pyrogallol 976.

Schwefelderivate.

Aromatische Sulfone 88. Anw. d. Friedel-Crafts'schen Reaktion auf Thiophenoläther 319. Neue Thionylverbb. 368. Thionylverbb. substituierter Phenylhydrazine 677. Einw. v. Thionylchlorid auf einige organische Verbindungen 677. o-Chlorphosphine des Phenols und der Naphthole 678. o- und n-Chlorphosphine der aromatischen Reihe 678. n-Oxychlorphosphine der aromatischen Amine 679. o-Chlorphosphine d. zweiatomigen Phenole 679.
 Diphenylselenid 369. Diphenyltellurid 369.

d. Formazylverbb. 284. Kondensation v. Methylhydrazin 430. Kondensation v. Hydrazin mit Methylacetylaceton 431. Kondensation von Hydrazin 431. Kondensation von Hydrazin mit Benzoyl-aceton und Benzoylacetessigester 432. Kondensation v. Hydrazin mit Dimethylacetylaceton 482. 2,4-Dinitrophenylhydrazin 433. Einw. d. Cyans auf α -Acidylphenylhydrazide 433. Einw. v. Phosphor-pentachlorid aufs-Benzoylphenylhydrazin 688. Hydrazinoacetaldehyd 684. Löslichkeit des Phenylhydrazins 684. Neue Rk. zwischen Schwefelkohlenstoff und primären Hydrazinen 748. Synthesen v. Benzolhydrazinen 841. Hydrazide und Azide organ. Säuren 842. 845. Benzhydrazid 845. Kondensation v. α -alkyl-substituierten Phenylhydrazinen mit o-Oxybenzalchlorid, -bromid oder -jodid 886*.

Stickstoff-Halogenverbb. 37. Reinigung v. rohem Toluolsulfonamid 935*. Anhydro-o-sulfaminbenzoes. 1024*.

Diacetanilide 208. Verschiedene Notizen 613. Fluoresceinanilid 983.

Substituierte Isoimide der Phtalsäure 556. Existenz stereomerer Carbodiphenyl- u. Ditolylimide 684.

Synthese d. Benzonitrils 434.

Jodoso- und Jodoverbb. 90. Jodoso- und Jodoverbb. d. p-Dijodbenzols 237.

Diazobenzolperbromid 38. Azo-p-kresolderivv. 91. Reduktion d. Paradinitrodiazoamidobenzols 237. m-Azoverbb. 285. Stereoisomerie bei Diazoverbb. 320. 685. Konst. der Diazobenzols. 324. Stereoisomere Salze der Benzoldiazosulfosäure 324. Einführung der Phenylgruppe in cyclische Verbb. mittels Diazobenzolchlorids 372. Diazoamidoverbb. 372. Thiocumazon 373. Diazotierungsprozesse 373. Die beiden isomeren Formen des Diazobenzolkaliumsulfits 557. p-Dinitrodiazoamidobenzol 685. Die stereoisomeren Diazoamidoverbb. 686. Konst. d. Diazobenzols. 749. Konst. der Phendihydroazi- u. Thiomiazine 781. Synthesen von Cumothiazonderivaten 781. Azoverbb. der o-Reihe 782. Reduktionsprodd. von Azoverbb. 981.

Derivate d. α -Diphenylisocarbazides 207. Antwort an C. Stoehr. Pyrazine 374. Darst. v. Pyrazinen 503. Oxydation d. Tolualloxazins 686. Oxazoline u. Thiazoline der Anissäurereihe 686. Citracins. 783. Darst. von Amidotriazininen aus Chrysoindinen durch Aldehyde 887*.

Jodbasen 91. Jodoniumbasen 286. Jodoso- u. Jodopseudocumol 374. Jodosoverbb. 374. Jodosobenzoesäure 749. Darst. v. Salzen einer stickstofffreien jodhaltigen aromatischen Base 887*.

Reaktion zwischen N-Aldoximäthern und Phenylisocyanat 375. Glyoxime 519. Substanzen, welche den Ring C_6H_5O enthalten 521. Benzhydroximsäurechlorid 687. Hydroximsäurechloride 944. Osazone u. Hydrazone d. Zuckergruppe 750.

Cyanderivate.

Additionsprodd. aromatischer Isocyanide 38. Benzindinsenfol 153. Guanazol 207. 325. 435.

Kohlensäurederivate.

Dithiourazol 287. Thiohydantoinessigs. u. Diphenylthiohydantoinessigs. 664.

Styrolgruppe.

Einige Derivate d. Zimmtsäure 208. Allozimmtsäure 375.

Carboxylierte Cumarine 209. Isomethyleugenol 522.

Eugenol u. Isoeugenol 751. Umwandlung d. Eugenols in Isoeugenol 751. Phenacyl- u. Acetonyleugenole 752. Hexahydroanthranilsäure 752.

Diphenylgruppe.

Darst. des Phenylnitromethans 945.

Einseitige Diazotierung d. Benzdins 753.

p-Diamidodiphenylmethansulfon 945. Orthoamidodiphenylmethan 982.

o-o'- α -Tricyandibenzyl 754.

Diphenole 688.

Darst. v. Diphenylacetaldehyd 471. Kondensation des Dichloracetals mit Phenol u. Toluol 471. Kondensation d. Dichloracetals mit Anisol u. Phenetol 472.

Einführung von Acylen in den Benzoylessigäther 1038.

Vulpins. 945. Pulvinamins. und Pulvin-säureester 947. Derivate des Diphenylketipinsäuredinitrils 948.

Thiokohlensäurer Diphenylester 40.

Abkömmlinge des Diphenylmethans und Benzophenons 688.

α -Hydrinden 92. Spektrochemie des Cumarons u. Indens 209. Diketohydrinden 376.

Indoxazene 92. Indol- u. Pyrazolderivv. 238.

Terpene und Campher.

Ketone v. Pinenderivv. 239. Fichtenholzteer 361. 984. Ortsbest. in der Terpenreihe 435. Verbb. der Carvonreihe 472. Sesquiterpene 474. Terpene und äther. Öle 586. 587.

Einw. d. Schwefels. auf Camphen 325.

Bildg. d. Campherchinons 93. Campherformel von Bredt 93. Einwirkung von

salpetriger Säure auf Aminocampher 209. Beziehung zwischen dem Rotationsvermögen d. Camphers und dem Molekulargewicht einiger Lösungsmittel 289. Konstitution des Camphers und seiner Oxydationsprodd. 376. Nitrocampher 437. Sulfoderivv. des Camphers 523. Camphersulfonchloride 524. Konstitution d. Camphers 689. Tautomerisation v. Oxy-methylenverbb. 690. Campherpinakon 755. Oxymethylencampher 864. Darst. d. Camphols. 40. Salze und Ester d. Campholsäure 40. Derivv. d. Campholsäure 325. Isomere Camphers. 376. Isocamphols. 474. Einw. von Camphersäureanhydrid auf Benzol 589. Spaltungsgareaktion des Bromcamphersäureanhydrids 690. Oxydation d. Camphersäure 690. Einw. von Nitrosochlorid auf Menthon 326. Metallorgan. Verbb. des Borneols etc. mit $AlCl_3$ 475. Die Mentholgruppe 259. Oxydation cyclischer Verbb. 287. 691. Oxydation des Menthons 376.

Naphtalingruppe.

Sulfierungen in d. Naphtalinreihe 41. 692. Nitro- β -diazonaphtaline 693. Krystallform d. β -Methylnaphtalins 42. Herrn C. Duisberg zur Erwiderung 94. Halogenadditionsprodd. v. α - u. β -Naphtochinon 984. Kondensation von Aldehyden mit α -Naphtohydrochinon und α -Naphtochinon 210. Darst. der $\alpha_1\beta_1$ - u. $\alpha_1\beta_2$ -Chlornaphtalin-sulfosäure 887*. Darst. von m-Oxydiphenylaminsulfosäure 888*. Darst. v. zweifach substituierten m-Naphtylen-diaminsulfos. 888*. Synthese der α -Alkyl- β -naphtocinchonins. 377. β -Oxynaphtöls. 757. Tetrahydronaphtals. 950. Ketotetrahydronaphtalin 210. Hydrierte Naphtinoline 694.

Phenanthren, Anthracen etc.

Geschichte d. Anthracens 377. Konst. d. Euxanthons 378. Umwandlung von Fluoren in o-Aminodiphenyl 475. Methylakridone und Methylakridine 475. 2,4-Dimethylakridon u. 2,4-Dimethylakridin 476. 2-Methylakridon u. 2-Methylakridin 476. 4-Methylakridon u. 4-Methylakridin 476. Darst. d. α_1 -Naphtylamin- $\alpha_1\beta_1\beta_2$ -trisulfosäure aus α_1 -Nitronaphtalin- $\alpha_1\beta_1$ -disulfosäure mittels Sulfiten 888*. Darst. v. Anthracendisulfos. 888*. Symmetrisches Diamidoakridon 756. Anthrachinon 94. Anthrachinonoxim 695. Derivv. d. Anthrachinons 784.

Dihydrophenonaphtakridin u. Phenonaphtakridin 985.

Pyridingruppe.

Pyridinreihe 42. 43. Verbb. des Pyridins mit den Permanganaten 94. Darst. v. Piperasin 184*. Die Anderson'sche Rk. 210. Ester u. Amide d. Pyridincarbon-säuren 240. Synthese v. Pyridinderivv. 379. Anthrapyridinchinon 437. Amido- u. Nitroderivv. d. Pyridins 438. Chinopyridine 438. Darst. v. Homologen des Pyrazins 503.

Chinolingruppe.

Chinolinderivate 95. Derivate d. Opiazons 96. β -Cyan- γ -phenylpseudostyryl 211. p-Bromchinolin 211. Dekahydrochinolin 212. Darst. des Chinolins 212. Hexahydrochinolin 213. Synthese v. Chinolin 289. Synthese d. Isochinolins 289. 381. Synthesen hydroxylierter aromatischer Basen 327. Chinolin und Kyanidin 381. Meta-ana-dibromchinolin 381. Kondensationsprodd. von Salicyl- u. Paraoxybenzaldehyd mit Chinaldin 439. β -Bromchinolin u. γ -Bromchinolin 557. Hydrochinolin 557. Hydrierte Chinoxaline 695. Synthese des 3-Äthylisochinolins 696. Synthese des Cyanurins 757. Konst. des Hydrochinolins 785. Dihydrochinolin 786. Einw. v. Formaldehyd auf Chinaldin 950. Isochinolinsynthese 951. Alkyl-derivv. der Chinaldin- β -carbonsäure 986. Ester u. Betaïne v. Chinolinsulfosäuren 988.

Weniger bekannte Körper.

Maclurin und Phloretin 240. Picein 327. Neue Derivv. d. Digitogenins 758. Synthetische Glucoside 759. Das zweite Methylglucosid 760. Gaultherin 951. Konst. d. Phloretins 951. Konst. des Cinchonins 45. Reklamation in bezug auf das Pseudopelletierin 46. Konst. d. Cotoins 97. Krystallform des weinsäuren β -Pipicolins 99. Die Homologen des Chinins 154. Darstellung des Cocaïns aus seinen Nebenalkaloiden 154. Darst. von leicht löslichen Doppelsalzen des Chinins 184*. Merochinen u. Cincholoipon 213. Ein Pto-main aus dem Harne Krebskranker 214. Reduktionsprodukte des α -Methylpyridylketons 241. Conhydrin 241. Scoparin 290. Narecin-jodide 291. Jalapin 328. Bromhydrat des Diisobutylcinchonins 328. Tropin 328. Sulfopiperidid 382. Piperidoacetal 382. Darst. von Cocaïn 382. Substituierte Cocaïne 439. Alkaloide d. Cala-

barbohnen 489. Rechtscocaïne 440. Konst. d. Dimethylpiperidins 477. Darstellung einer Verb. von Chloralhydrat mit Coffein 503. Benzoylchinin 558. α -Alkylcinchoninsäuren und α -Alkylchinoline 589. Amidoderivate d. α -Phenylcinchoninsäure 590. Einwirkung von Piperidin auf Acetessigeste 696. Einw. von Chloroform u. Atzkali auf Piperidin 696. Convolvulin 759. Cinchotin oder Hydrocinchonin 760. Methylbetaïn des Anhydroecgonins 761. Coniumalkaloide 762. Konstitution d. Verbb. von Chinaalkaloiden mit Äthyljodid 763. Emetin 764. 992. Verhalten von Hydrojodcinchonin zu W. 764. Coniin 764. Konst. des Nikotins 787. Neue Verbindungen der Alkaloide von *Lupinus albus* 788. Konst. der Chinaalkaloide 845. Ecgonin 845. Darst. von Ecgoninalkylester 888*. Identität von Sophorin und Cytisin 920. Scopolamin 952. Rkk. des Santonins, Veratrin u. Resorcins 958. Alkaloide d. Granatwurzelnrinde 988. Nikotin 989. p-Methoxy- α -phenylcinchonins., p-Oxy-cinchonins. u. p-Oxy- α -phenylcinchonin 990. Alkylderivate substituierter Cinchoninsäuren 990. Scammoniumharz 992. Identität von Cytisin und Ulexin 993.

Die in der echten Cotorinde enthaltenen krystallisierbaren Stoffe 1041. Zwei Kakteenalkaloide 1042. Oxydation der Eiweißstoffe mit Kaliumpermanganat 46. Spezifische Drehung d. Fibrinogens 47. Zur Frage d. krystallisierten und aschefreien Albumins 47. Pflanzliche Eiweißstoffe 291. Pepton-salze des Eialbumins 329. Protein-ähnliche Substanzen 478. Proteide des Weizensamens 524. Verdorbener Käse 664. Gewinnung v. Nucleinsäuren 935*. Neues Spaltungsprodukt d. Harnsubstanz 993. Proteide d. Baumwollsamens 993. Aschefreies Eiweiß 1042. Saft d. Lackbaumes 99. 329. Technologie der Harzessenz 765. 846. Überwallungs-harze 889. Geraniol 100. Ylang-Ylangöl 155. Öl v. *Erigeron Canadense* 440. Lavendelöl 440. Pelargoniumöl 479. Untersuchung des Citronenöls 765. Linaloolen, $C_{10}H_{16}$ 765. Darst. von Geraniol aus Citronellöl 910*. Rotfarbstoff von *Pyrrhocoris apterus* (L.) 155. Krystallform d. Tetramethylbrasilins 291. Heidelbeerfarbstoff 846. Farbstoffe und andere Verbb. in Mang-kouda 847. Carmins. 1043.

V. Gärungschemie und Bakteriologie.

Gärung der Äpfelsäure 100. Buttersäuregärung 214. Alkoholische Gärung 291. Einw. einiger Antiseptica auf d. Alkoholgärung 293. Bildg. der Bernsteinsäure und des Glycerins bei der alkoholischen Gärung 558. Anpassung v. Fermenten an die Antiseptika 558. Hansen's System der Reinhefekultur 559. Koagulation d. Milch durch Cholera-bakterien 613. Arrak-fabrikation in Batavia 614. *Schizosaccharomyces octosporus* 614. Einw. mineralischer Substanzen und Diastasen auf die Zellen 697. Enzyme 698. Dialytischer Versuch der Hefezellen 698. Diastase 868. Verhalten d. Hefen gg. Glykogen 869. Wirkung der Enzyme 1044. Das Lab und die labähnlichen Fermente 1045. Chemische Arbeit der Fermente in Ggw. von antiseptischen Mitteln 1046. Einfluss einiger Eiweißkörper auf Glykogenlsgg. 1046. Gärung der Bernstein- u. Brenzweins. 47. Hefezellen 441. Beeinflussung d. Fleischfäulnis durch Zuckersatz und Luftabschluss 1048.

Nachw. des Cholera-giftes 47. Tetanusgift 48. Buttersäureproduzierende Bakterienarten 48. Diphtherie und Diphtherie-antitoxin 48. Cholera in der Bukowina 49. Biologie der Cholera-bacillen 49. Hygienische Beurteilung d. Wassers 50. Verteilung der Bakterienkolonien in Es-march'schen Rollröhrchen 50. Blut-untersuchungen bei lebenden Kranken 51. Immunisierung d. Meerschweinchens gegen den Vibrio Iwanoff 52. Cholera-infektion 52. Bakteriologische Unters. des Grund- u. Leitungswassers d. Stadt Basel 52. Bakteriologische Unters. der Luft über dem Meere 52. *Bacillus pyocyaneus* 53. Cholera-studien 53. Cholera-bacillus 54. Biochemie d. Bakterien 101. Verbesserung des Plattenverfahrens 101. Desinfizierende Wirkung der wasserlöslichen rohen Carbonsäure 101. *Oidium lactis* 102. Sauerteiggärung 102. Untersuchungen über die Cholera und die Vibrien 102. Wirkung von Kaffee auf pathogene Mikroorganismen 102. Biologie und Chemie d. Tuberkel- u. d.

Rotsbacillus 103. Toxine der Cholera 103. Lebensfähigkeit d. Cholera vibrionen im Wasser 108. Hefepilz 214. Nährböden zur Choleradiagnose 215. Bakterien der Luft 215. Cholera bakterien 216. Kuhmilch und Cholera bacillen 216. Ein im Fleisch gefundenes infektiöses Bakterium 217. Geißelfärbung 241. Vibrio der asiatischen Cholera 242. Vibrio Metschnikovi 242. Dekomposition des Amygdalins durch Mikroorganismen 243. Nachweis des Typhusbacillus in d. Wässern 243. Bakterizide Eigenschaften der Gerbs. 244. Käsegärung 298. Virulenz des *Bacterium coli commune* 293. *Bacterium coli commune* in morphologischer und kultureller Beziehung 298. *Bacillus pyocyaneus* 294. Eine durch Bakterien erzeugte Seuche unter den Forellen 294. Typhusähnliche Bakterien des Straßburger Wasserleitungswassers 294. Kulturen im Hühnerei u. Anaërobiose d. Cholera bakterien 441. Technik d. Bakteriologie bei Wasserunters. 441. Sterilisation d. Wassers 441. Zerlegung des Wasserstoffsperoxydes durch Fermente 442. Koagulation d. Milch durch Cholera bakterien 442. Prüfung d. Trinkwassers 559. Septikämie bei d. Ringeltauben 560. Unters. hefenfreier Biere 615. Apparat zur Entnahme v. Wasserproben 698. Geißelfärbung ohne Beize 699. Keimtötende Wirkung des Torfmulls 699. Kulturgefäß für Pilze 699.

Die im Boden vorkommenden pathogenen Anaëroben 700. Infektiosität d. Cholera vibrio 700. Verhalten von Cholera bakterien in Milch 700. Cholera vibrionen 701. Zers. des Hühnereiweißes durch Vibrionen 701. Linksmilchsäurebildende Vibrionen 701. Plattendiagnose des Cholera vibrio 702. Neue Art von Actinomyces 702. *Bacterium coli commune* 702. Freiwillige Säuerung d. Milch 703. Ein neuer Froschlaich der Zuckerfabriken 703. Cellulosegehalt tuberkulöser Organe 705. *Streptococcus pyogenes* 704. Verhalten der Cholera bacillen in aëroben u. anaëroben Kulturen 870. Bakterientötende Kraft des Lichtes 870. Anpassungsfähigkeit der Bakterien 870. Einw. des Lichtes auf Bakterien 870. Pellagra 871. Mikroorganismen d. verdorbenen Maises 871. Schwefelwasserstoffbildung d. Cholera vibrio im Hühnerei 871. *Bacillus diphtheriae* 872. Lissaboner Epidemie von 1894 872. Bakterienluftfilter 872. Desinfektionswirkung d. überschwefelsauren Salze 873. Streptokokken der gelben Galt 873. Plattenkultur anaërober Bakterien 873. Essigbildende Spaltpilze 920. Hämoglobin als Kulturmedium für Pilze 921. *Kommabacillus* 994. Unters. mit Cholera vibrionen an Kaninchen 994. Ernährungsphysiologie des *Tuberkelbacillus* 995. Giftwirkung der Hydroxylderivv. d. Benzols auf Hefe u. Bakterien 1048.

VI. Physiologische Chemie.

Pflanzenchemie.

Bestandteile der Pflanzen.

Freiwillige Bildg. von hohlen Blasen 996. Vork. von H_2O_2 in grünen Pflanzen 480. Die in d. Membranen d. Pilze enthaltenen Bestandteile 524. Zellmembran d. Pilze 874. Mannan 1048. 1049. Holzgummi 1048. Die in einigen Früchten neben d. Wachsubstanz vorkommenden Körper 704. Alkaloide in einigen Samen 793. Stickstoff in d. Mohnkapseln 793. Proteide d. Bohne 875 1049. Pflanzenkäse 1049. Vork. v. Mucin in Pflanzen 1050. Reserveprotein in d. Pflanzen 1050. Chlorophyll 480. Keimpflanzen von *Cannabis sativa* 704. Giftiger Bestandteil d. *Onanthe crocata* u. d. *Cicuta virosa* 793.

Calciumoxalat in gelöstem Zustand 1051. Sporen v. *Penicillium glaucum* 54. Zus. d. Baumwollpflanze 155.

Pflanzenphysiologie.

Stickstoffnahrung der Erbsen 155. Die Energie d. lebenden Protoplasmas 244. Ob die Algen freien Stickstoff fixieren 244. Intramolekulare Atmung 295. Respiration d. Blätter 329. Nährstoffaufnahme d. Pflanzen 480. Intramolekulare Atmung der Pflanzen 481. Sauerstoffausscheidung chromophyllhaltiger Zellen im Licht 481. Stoffbildg. bei d. Meeresalgen 481. Abhängigkeit d. Ergrünes von der Wellenlänge des Lichtes 481. Aufnahme freien Stickstoffes durch den Senf 482. Transpiration u. Assimilation 615. Physiologischer Wert der „boden-

löslichen“ Phosphors. 618. Nährstoffbedürfnis d. Zuckerrübe 618. Biologie d. Knöllchenbakterien der Leguminosen 705. Assimilierbarkeit des Kalis 705. Vermögen auch Nichtleguminosen freien Stickstoff aufzunehmen? 707. Nährstoffbedarf d. jungen ein- und zweijährigen Kiefern 875. Pflanzenatmung 1051. Sachs' Jodprobe in d. Tropen 244. Die schizolysigenen Sekretbehälter 330. Sekrete 330. Zeitpunkt d. Auftretens d. Trehalose in d. Pilsen 482. Trehalose im *Lactarius piperatus* 482. Entwicklung u. Reifen d. Apfel 617. Bildg. d. Pentosane in d. Pflanzen 997. Bildg. v. Proteinsubstanzen in Pflanzenzellen 1049. Wirkungswert verschiedener Phosphate auf d. Entwicklung d. Haferpflanze in Nährstofflag. 483.

Tierchemie.

Bestandteile des Tierkörpers.

Hämatologische Unterss. 55. Eiweißkörper d. Blutserums 155. Baktericide Bestandteile d. Blutserums 156. Darst. v. Oxyhämoglobinkristallen 560. Gärung erregende Eigensch. v. Blut u. Eiter 560. Blutgerinnung 922. Zuckerzerstörende Kraft d. Blutes 954. Beziehungen d. Leber zum Kohlenhydratstoffwechsel 55. Krystallisierbare Säuren der menschlichen Galle 56. Chols. 56. Die Säuren d. menschlichen Galle 525. Kohlehydrate in d. Leber 1051. Säureabbau d. Glykogens 245. Umlagerungen d. Zuckerarten 245. Hefe- und Leberzelle 245. Demonstration d. Hefeglykogens in d. Zellen 245. Umwandlung d. Glykogens in Glucosen 708. Spaltungsprodd. d. Nucleins. 708. Fleisches. 998. Chemismus d. Glaskörpers und des humor aqueus 295. Koagulation d. Blut- und Eiereiweißes 708. Osteomalacische Knochen 57. Urobilingehalt d. Hundeharns 57. Chlor im Harn 246. Natur der Kohlehydrate d. normalen Harns 246. Magensaft u. Pepsin bei Hunden 58. Unters. des Fettes von Frauenmilch 247. Colostrum der Kuh 330. Milch von 16 einzelnen Kühen 483. Colostrum in d. Kuhmilch 525.

Tierphysiologie.

Giftigkeit d. Expirationsluft 58. 794. Chem. Änderungen d. Lebensprozesse 247. Bemerkungen zur vorstehenden IV. Mitteilung v. Araki 247. Respirator. Stoffwechsel im Diabetes mellitus 526.

Messung der respirator. Aufnahme und Abgabe von Gasen am Menschen 526. Respirationsvers. am gesunden Menschen 526. Respirator. Stoffwechsel eines diabetischen Hundes nach Pankreasexstirpation 527. Giftwrgk. der Ausatemungsluft 794.

Vork. v. H u. CH₄ im rückständigen N des Blutes 330. Zuckergehalt d. Blutes nach Blutentziehung 561. Dissociationskurven d. Kohlenoxydhämoglobins 709. Abscheidung d. Eiweißes aus d. Blute 794.

Stoffverbrauch und Wärmebildung 331. Zuckerverbrauch im arbeitenden Muskel 795.

Beziehungen v. Fett und Kohlehydraten zum Eiweißumsatz des Menschen 58. Stickstoff- u. Harnsäureausscheidung 58. Einfl. d. Chloroforms auf d. künstliche Pepsinverdauung 59. Fermentative Kraft von Fll., welche Pepsin enthalten 156. Pepsinverdauung 156. Einfl. d. Chlorkaliums, Chlornatriums u. Chlorrubridiums auf d. Stickstoffausscheidung beim Menschen 157. Verdauung ohne Fermente 157. Ptyalinogenfrage 248. Einw. d. Kohlens. auf die diastatischen Fermente d. Tierkörpers 248. Eiweißfäulnis im Darm 248. Bildg. des Zuckers im Tierkörper 248. Einfl. d. Bauchspeichels auf d. Absorption der Fette 248. Beziehung der Salzs. des Magensaftes zur Darmfäulnis 249. Messung der Sonnenstrahlung in hygien. Hinsicht 331. Sonnenstrahlung 331. Ausscheidung d. Harns. 483. Elimination des Phenols beim Fasten 483. Fettesorption 483. Harns., Xanthinbasen u. Leukocytose bei Leukämie 484. Auftreten von Kohlens. im Magen 561. Vork. und Bildung der Bernsteins. 617. Papainverdauung 617. Einw. verschiedener Säuren bei der Pepsinverdauung 618. Glycerinphosphors. 622. 709. Einfl. d. Sulfonals u. Trionals auf d. Stoffwechsel 710. Verdauung von Brot 795. Kakao als Nahrungsmittel 922. Phosphorgehalt der Verdauungsprodd. des Caseins 923. Das bei Pankreasverdauung entstehende Leucin 998. Verh. der aromatischen Oxyketone im Tierkörper 998. Stoffwechsel- u. Ernährungslehre 1051.

Schwefelsäurebildg. im Organismus 484. Bildg. d. Schwefels. im Organismus 528. Fettbildg. 528. Zuckerbildende Funktion d. N. vagus 562. Bildg. von Harnstoff durch d. Leber 796. Ort d. Bildg. des Harnstoffs 796.

Wrgk. d. Hydrohydrastininum hydrochloricum 59. Wrgk. des Narceïnphenylhydrazons 60. Wrgk. von Vellosin 60. Schlangengift 158. Glycerinphosphors. 158. Verh. einiger Benzaldehydderivv.

im tierischen Organismus 158. Giftwrkg. des Dicyans 159. Tribromsalol 250. Wrkg. chem. Verbb. auf den tierischen Körper 250. Giftige Wrkg. d. Diamide, d. Dibenzoyldiamids u. Vork. d. Allantois im Harn 250. Verh. einiger Säureimide im tierischen Organismus 296. Physiologische Wrkg. der Verbb. der Cocainreihe 332. Physiologische Bedeutung d. Anthocyanins 485. Piperazin 710. Umwandlung des Acetonitrils im

Tierkörper 796. Umwandlung d. Cyanverbb. im Tierkörper 797. Manacawurzel 797. Calciumgehalt der Leberzellen des Rindes 798. Schwefel- und Phosphorgehalt d. Leber- u. Milchzellen 798. Beigabe v. Calcium-, Strontium- resp. Magnesiumcarbonat zu einem kalkarmen Futter 799. Verh. einiger Chinolinderivv. im tierischen Organismus 999. Toxikologische Notizen über einige Verbb. d. Tellurs, Wolframs, Cers, Thoriums 999.

VII. Medizinische Chemie.

Darst. von antiseptischen Mitteln 308*. Therapeutische Verwertbarkeit d. Jods. und d. jodsauren Natrons 332. Saprol 333. Temperatur erniedrigende Wrkg. krampferregender Gifte 333. Stoffwechsel fettleibiger Menschen 333. Coffeinsulfosaures Natrium 333. Wrkg. d. Brieger'schen Tetanusgiftes 334. Wirkung des menschlichen Bluteserums auf d. experimentelle Typhusinfektion 334. Milchs. im Magen 334. Chemie d. leukämischen Blutes 335. Zus. des Menschenblutes unter patholog. Verhältnissen 335. Entzündungserregende Eigenschaften der Zimmts. 336. Tabakrauch 336. Vork. v. Fleischmilchs. 336. Bleivergiftungen 337. Kali chloricum-Vergiftung 337. Chronische Bleivergiftung durch Puder 338. Blausäurevergiftung 338. Choleraimmunität 338. 619. Vergiftung mit Fischgift 338. Wrkg. des Kupfers auf den

tierischen Organismus 620. Ätiologie d. akuten Dysenterie 620. Kobaltnitrat, ein Antidot gegen Cyan 620. Tannigen oder Acetyl-tannin 621. Hemmung der Milzbrandinfektion 890. Cholera vibrios 890. Einfl. d. Lävulose auf d. Traubenzuckerausscheidung 890. Ausscheidung von Aceton, Diacets. und β -Oxybutters. beim Diabetes mellitus 891. Behandlung d. Diphtherie 892. Serumtherapie, Diphtherie 892. Bubonenpest in Hong-Kong 893. Lysidin 893. Elektrolytische Abschwächung virulenter Bakterienkulturen 893. Stickstoffbilanz bei Kranken, die an Herzklappenfehlern leiden 999. Pto-main im Harn 1000. Harzburger Cordonquelle 1000. Anw. d. Diphtherieantitoxins 1000. Serum 1001. Physiologische Albuminurie 1001. Immunität 1001. Rolle d. Leukocyten bei d. Diphtherieinfektion 1002.

VIII. Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

System Hermite 159. Luftunterss. in Kasernenräumen 159. Selbstreinigung d. Flüsse 160. 710. Flußverunreinigung 160. Filtration d. W. 161. Luft in Baumwollspinnereien 161. Entkeimung des Flußw. 161. Ätzkalk enthaltendes Brunnenw. 162. Reinigung der Abwässer in Kopidlow 251. Behandlung v. Abww. 382. 1024*. Abww. Marburgs 382. Zus. v. Steinkohlengrubenwässern 382. Desinfektion durch Elektrizität 383. Desinfektionsapp. 384. Beurteilung d. stark eisenhaltigen Grundwässers 591. Der Kieselguhrfilter 622. Sterilisierung d. Trinkwassers 622. Stralener Rohrw. 710. Berliner Leitungsw. 711. Vibrionenarten 711. Veränderung, welche das W. der Oker und Aller erleidet 848. Insektenvertilger 1024*. Rotfärbung d. Sardinien 1053.

VI. 2.

Ersatzmittel für Cremortartari 162. Asiatisches Brot 162. Seifige Milch 163. Verhinderung d. Ergrünes d. lombardischen Käses 163. Milchbakteriologie u. Milchhygiene 163. Chester Käse 164. Ranzigwerden d. Butter 164. Blähen d. Käse 164. Manipulationen am gebrannten Kaffee 165. Agalaktin der Ziegen 165. Einige aus ranziger Butter kultivierte Mikroorganismen 165. Brennen von Kaffee 252. Fäulniswidrige Eigensch. d. Kohlens. 252. Milch 385. Milchsterilisierung 385. Anormale Milch 385. Eignung d. Formaldehyds zur Konservierung v. Nahrungsmitteln 385. Butter 387. Zus. von Käse 387. Käse 485. Milch in Christiania 485. Bovril 486. Frische u. gekochte Milch 486. Schlempe-milch 486. Wrkg. d. Glaubersalz auf d. Milch v. Rindvieh 486. Essig 486.

Speisefette 487. Bier und Spirituosen 487. Citronensäure u. Calciumphosphat in d. Milch 591. Nährwert d. Grahambrotes 592. Unters. d. amerikan. Ringäpfel 592. Durchführbarkeit polizeilicher Butterkontrolle 592. Milchesterilisation 711. Wassergehalt der hannoverschen Butter 712. Blauwerden d. Käses 712. Verbuttern v. Rahm 712. Milch verschiedener Tierarten 848. Pfeffer 849. Alkalische Reaktion einiger Nahrungsmittel 850. Brot aus kornradehaltigem Roggenmehl 851. Reifegrad und Fettgehaltbest. d. Käse 851. Mehl u. Brot 894. 895. Mehle 895. Fremde Substanz im Ingwer 896. Kuhmilch als Säuglingsnahrung 896. 1003. Verdorbenes Roggen u. Brot 1002. Natriumacetat als Konservierungsmittel 1052. Einsalzen 1053. Unters. von Konserve-

büchsen 1053. Konservierung v. Nahrungsmitteln 1053. Konservierung v. Milch 1053. Fälschungen des Weins 186. Gewürzfälschungen 166. Fälschungen in den Vereinigten Staaten 252. Fälschungen in Belgien 252. 1004. Fälschungen in Holland 252. 852. 1005. Fälschung d. Milch durch Abrahmen 253. Verschiedene Fälschungen 253. 852. Verfälschungen der Genussmittel 388. Verfälschung v. Kakao 486. Fälschungen in England 487. Fälschungen in Uruguay 488. Safranfälschungen 488. Fälschungen v. Handelswaren 623. Fälschungen v. Nahrungsmitteln in der Schweiz 712. Verfälschungen d. Nahrungs- u. Genussmittel 713. Fälschungen in Deutschland 851. Fälschungen in der Schweiz 852. 853. Fälschungen von Kakao und Schokolade 1005.

IX. Pharmazeutische Chemie.

Neue Arzneimittel 167. Unreinheiten in Calcaria carbonica 167. Acidum phosphoricum 167. Haltbarkeit verdünnter Sublimatlgg. 167. Vaseline 167. Offizinelle Phosphors. 167. Urazol u. Triazol 168. 341. Unterscheidung d. Pflanzenwachse 169. Desinfektion mit Saponkresol 169. Chlorgehalt d. Adeps lanae 170. Galbanumharz 170. Weinbeurteilung 170. Industrielle Darst. nikotinreicher Prodd. 170. Darst. einer leicht löslichen Eisenmaltose 184*. Umwandlung von Verb. d. Citralreihe 184*. Darst. neuer Riechstoffe aus Citral 184*. Darst. alkalischer, Eiweiß nicht koagulierender, antiseptischer Fll. 224*. Neue Eisen-Eiweißpräparate 339. Beständigkeit wss. Sublimatlgg. 339. Darst. von Calcium phosphoricum 339. Adeps Lanae Marke „N. W. K.“ 340. Chlorgehalt d. Adeps Lanae 341. Australische Manna 341. Adeps Lanae 344. Bismuthum subnitricum 488. Wasserlösliche Kohlenwasserstoffe 488. Antispasmin 489. Lactophenin 489. Himbeersaft 489. β -Resalgin 489. Guttapercha 490. Raffinaderucker 490. Papier Gautier 490. Arrowroot,

Analyse 490. Beurteilung d. Medizinal-süßweine 490. Darst. von Diacetphenetidid 503. Beständigkeit d. Sublimatlgg. 562. Kalomel in Japan 562. Verb. von Jodoform zu Kalomel 562. Chloroformfrage 563. Prüfung der glycerinphosphorsäuren Salze 563. Kadmiumsaliicylat 564. Reinigung d. Guajaköl 565. Zur pharmakol. Kenntnis d. Cacteen 565. Liquor Aluminii acetici 623. Chemie d. Ipecacuanha 624. Einw. v. Schwefelsäure auf Mineralöle 911*. Löslichmachen v. Phenolen, Kohlenwasserstoffen etc. in W. 911*. Zersetzbarkeit d. Jodoforms 924. Thioform 924. Wasserlösliche Kohlenwasserstoffe 924. Pharmakologische Kenntnis d. Halogene 924. Desinfektionswert des Trikresols 925. Nachw. freier Benzoesäure im Benzonaphtol 925. Pyrogallol-Wismut 925. Gymnema silvestre 926. Wasserlösliche Kresolpräparate 926. Darst. resorbierbarer Eisenverb. d. Phosphor-Fleischs. 935*. Chinapräparate 1024*. Wismutnitirosaliicylate 1053. Bittermandelöl 1054. Chelidonium majus 1054. Papayotin 1054. Loretin 1054. 1055.

X. Agrikulturchemie.

Best. d. Düngerwertes natürlicher Phosphate 491. Die nitrathaltigen Thone Oberägyptens 491. Düngungen u. Düngungskosten in viehlosen Wirtschaften 491.

Wirkungswert d. Thomasphosphatmehle 594. Stickstoffverluste im Stallmist 800. Thomasschlacke 801. Darst. eines an Phosphors. reichen Düngemittels 911*.

Einfl. d. Chloride auf d. Nitrifikation 492.
 Permeabilität des Bodens für Luft 492.
 Stickstoffgehalt d. Böden 492. Zus. des
 Moorbodens von South Lincolnshire 802.
 Wrkg. d. Kalkes auf die Flockung ver-
 schiedener Böden 802.
 Nährstoffverbrauch u. Stickstoffbildg. der
 Zuckerrübe 170. Vermehrung d. Ernten
 durch CS_2 . Düngungsveras. zu Gerste
 u. Hafer 172. Wirtschaftlich wertvolle
 Bestandteile im Roggenkorn 173. Dün-
 gungsveras. zu Futterrüben 173. Unters.
 der Vegetationstation in Halle 174.
 Knöllchenbildg. an den Wurzeln der

Papilionaceen 493. Ausnutzung d. Stick-
 stoffs beim Stallmist und bei der Grün-
 düngung 493. Ertrag u. Zus. d. Zuckerrü-
 ben 595. Zus. u. Nahrungsbedürfnis
 der Cerealien 802. Düngungsveras. mit
 Kalisalzen 803. Wrkg. d. Kalkerde und
 Magnesia in Mergeln und gebrannten
 Kalken 803. Wirkungswert d. Knochen-
 phosphors, 803.
 Ausnutzung der Nahrung im Organismus
 175. Thätigkeit d. milchwirtschaftlichen
 Instituts zu Proskau 494. Futterwert
 einiger Waldpflanzen 804.
 Milchviehhaltung 804.

XI. Mineralogische und geologische Chemie.

Mineralogische Chemie.

Allgemeines.

Thalliumsilberniträt als schwere Schmelze
 zu Mineraltrennungen 442.

Krystallographie.

Anomalien im Wachstum der Alaunkry-
 stalle 805. Vergleich von Metallen mit
 ihren Oxyden, Sulfiden, Hydroxyden u.
 Haloiden bezüglich d. Krystallform 1005.
 Isomorphismus 1008. Krystalltypen 1011.
 Krystallographische Unters. chilenischer
 Mineralien 1056.

Spezielle Mineralogie.

Krystallwasser 60. Topas 61. Variscit aus
 Utah 62. Krystallformen des Enargits
 62. Chondrodit, Humit und Klinohumit
 63. Krystallformen des Willemits 63.
 Nickelhaltiger Eisenkies 63. Milosin,
 Alexandrolit und Avalit 388. Natron-
 salpeter in Ägypten 388. Künstl. Darst.
 von Hämatit 388. Konst. hydratisierter
 Verbb. 389. Göthit, Limonit und roter
 Glaskopf 443. Mineralogisches aus dem
 nördlichen Ural 443. Baryt u. Hornstein
 in Gängen des Porphyrs v. Teplitz 443.
 Berichtigung 444. Brasilit 444. Mine-
 ralogische Notizen 528. 529. Alunit 529.
 Hornblenden 530. Argyrodit und ein
 neues Schwefelsilber 566. Californische
 Golderze 567. Neue Analyse d.
 Pale-Haars d. Kilauea 568. Ein fluor-
 freier Humit 568. Allanitkrystalle der
 Trotter Grube 566. Schwefel in Ruß-
 land 624. Goldvorrat Rußlands 625.
 Apatit 625. Konst. der Zeolithe 765.
 Cernasit, Kieselzink und Zirkon 767.
 Hemimorphe Wulfenitkrystalle 767.
 Leadhillit 768. Arsenpyrit 806. Künstl.
 Krystalle von Zinkoxyd 806. Krystall-

formen des Herderits 806. Leucit aus
 Sussex County 807. Chem. Zus. des
 Topases 808. Antholith 810. Topas v.
 Texas und Diamant von Wisconsin 810.
 Diopsid u. Apatit v. Zöptau 876. Vol-
 canit 876. Chromitlagerstätte Tampadel
 877. Chem. Natur des Stauroliths 927.
 Optische Studien an Granat, Vesuvian
 und Pennin 927. Apophyllit 928. Ge-
 chlorte Boracite 929. Smirgel v. Naxos
 1011. Schalenblende v. Nies in Böhmen
 1056. Kermesit 1056. Kryst. Verbb.
 beim Deaconprozefs 1057. Greenockit,
 Wurtzit u. Smithsonit 1057. Topas 1058.
 Kupferkies 1058. Andalusit 1059. Mi-
 neralogische Notizen 1060.

Geologische Chemie.

Gesteine.

Geologie des nordwestlichen Harzes 65.
 Steinkohlenfunde der Eifel 66. Tonalit
 des Riesenerfers 67. Gesteine d. äthio-
 pischen Vulkanreihe 67. Phonolithe d.
 Friedländer Bezirkes in Nordböhmen 68.
 Ausbruch d. Gunung Awu 68. Serpentin
 des Rothenkopfs 69. Systematik der
 Eruptivgesteine 69. Ätnaeruption von
 1892 445. Einschlüsse in d. vulkanischen
 Gesteinen des Selengebirges 446. Stein-
 salzlager 546. Nephelinsyenit 568. Ortho-
 klas, Nephelin, Sodalith 569. Gabbro-
 gesteine 569. Phonolithische Gesteine
 aus den Black Hills 810. Ein gold-
 führendes Konglomerat 811. Die neueste
 Eruption des Kilauea 811. Die vulkani-
 schen Ereignisse 1893 879. Olivinfels
 und Antigoritserpentin 880. Räumliche
 Anordnung d. mexikanischen Vul-
 kane 881. Eruptivgesteine d. Republik
 Guatemala 881. Scheelit im Granit von
 Predazzo 881. Neue Fundorte von Glet-

scherschrammen 881. Decken- u. Stielbasalte in der Lausitz 1013. Basalt u. Phonolith 1060.

Anthracide.

Erdöl 70. 530. 811. Ein fossiles Harz 571. Steinkohlenbildung 625. Säurebildg. in Erdölen 811.

Wässer.

Thermalwasser vom Monte Irone 72. Mineralwasser „Rudolfquelle“ in Maffersdorf

389. Mineralw. v. Cheltenham 447. 625. Unterss. im östlichen Mittelmeer 1014.

Luft und Gase

Die Gase d. Kilanea 812.

Meteorite.

Meteorit v. Zabrodje 71. Feuerkugeln und Fall mehrerer Meteoriten in Griechenland am 19. Juli laufenden Jahres 812. Meteorstein 929.

XII. Analytische Chemie.

Allgemeines.

Verwendung von Quecksilberoxyd bei der Analyse 596.

Reagenzien.

Schweflige Säure als Mittel für indirekte mafsanalytische Best. 175. Indikatoren 254. 447. Darst. v. Lackmustinktur 1061.

Apparate.

Best. des Kältepunktes der Öle 176. Extraktion v. Gasen aus W. für die Analyse 218. Neues Quecksilberucometer 297. Kaliapparat 342. Absorptionsapp. 342. Bestimm. des Wassergehaltes 531. Titrierapparat für Saftunters. 531. 713. Entwässerung hygroskop. Substanzen 532. Apparat zur Best. des O im Wasser 598. Apparat zum Probenehmen von W. 598. Apparat für gasanalytische Zwecke 665. Oleorefraktometer 665. Bürette für Titrierzwecke 1061.

Gasanalyse.

Best. des Grubengases 494. 500. Analyse bei feuchten Gasen 853. Gasometrische Methoden 854.

Bodenanalyse.

Wasseranalyse.

Fehlerquellen bei der hydrotimetrischen Analyse 599. Makroskopische Wasseruntersuchung 854.

Elektrolyse.

Elektrolytische Bestim. der Halogene 296. Elektrolytische Trennungen 297. Quantitative Analyse durch Elektrolyse 342. 448. 666. 812.

Maßanalyse.

Neue Reihe mafsanalytischer Methoden 533. Jodometrie 448. Titration mit Fehling-

scher Lsg. 448. Trennung von Hydroxyden, Carbonaten und Dicarbonaten d. Alkalien 599. Mafsanalyse 713. 813. Titerstellung v. Kaliumpermanganat 854. Analyse von Schwermetallen durch Titrieren mit Natriumsulfid 897.

Mikroskopische Analyse.

Mikrochemische Prüfung des Chinins 104. Unters. von Getreidefrüchten 448.

Analyse organischer Verbindungen.

Metalloide.

Best. von Natriumhydrosulfid 106. Mafsanalytische Bestim. der Schwefels. 108. Kolorimetrische Schwefelwasserstoff best. 108. Best. d. Schwefels in Sulfiden 109. Best. des Schwefelgehalts im Harn 217. Best. d. Schwefels in Pyriten 297. Best. des S in organ. Substanzen 343. Jodometrische Best. der Tellurs. 626. Best. des S in Pyriten 1017. Best. des Gesamtschwefels im Harn 1061.

Trennung von Cl und Br 110. Chlorwasserstoffsäure 110. 343. Nachw. von Salzs. 110. Nachw. von Spuren Chlor 218. Nachw. von Chlor im Wollfett 340. Nachw. v. alkalischen Perchloraten 343. 494. Titrimetrische Best. d. Magenacidität 535. Best. d. Chlors im Harn 1017. Nachw. von Chlor bei Ggw. v. Jod 1018. Chlorbestimmungsmethoden im Wollfett 902. Best. von Chlor in Brom 930. Best. des Jods 219. Nachw. d. Jods 448. Bromwasserstoffs. 111.

Stickstoffbest. im Harn 344. Bestim. des Stickstoffs im Chilesalpeter 449. Stickstoffbest. nach Kjeldahl-Willfahrt und Stock 600. Best. des Gesamtstickstoffs im Harn 1062.

Nachw. u. Best. v. Stickstoffs. 254. Best. des Stickstoffs 298. Analyse des Chilesalpeters 449. Best. d. salpetrigen Saure 854.

Best. d. Phosphors 111. 298. Die Eggertsche Phosphorprobe 449. Analytische Eigenschaften v. Eisenphosphid u. -phosphat 449. Best. d. citratlöslichen Phosphorsäure 494. Best. des Phosphors in Kohlen und Koks 535. Maßanalytische Best. d. Phosphors im Stahl 535. Best. reiner Phosphorsäurelösungen 600. 601. Best. d. Phosphorsäure 714. 1018. Gewichtsanalytische Best. d. Phosphors mit molybdänsaurem Ammon 813. Maßanalytische Best. der wasserlöslichen Phosphors. 814.

Erkennung des Arsens im Maismehl 112. Nachw. und Abscheidung bei Ggw. von Antimon und Zinn 112. Reduktion der Arsensäure 626. Best. von Arsen im Kupfer 627. Bettendorfsche Arsenprobe 814. Arsennachweis 955. Nachweis u. Best. d. As 1062.

Best. d. Kohlensäure in den Wässern 176. 451. 495. 627. Best. der CO_2 in den Wässern 176. 451. 495. 627. 854. Kohlenstoffbest. 255. Best. von Kohlenstoff in Stahl und Eisen 450. Best. d. Kohlens. in der Luft 814. Kohlensäurebestimmungsapparat 956. Gebrauch des Calcinometers zur Best. der Carbonate 715. Kolorimetrische Kohlenstoffbest. 1063.

Best. v. Kiesels. in Hochofenschlacke 345. Aufschließung von Silikaten 667. Erforschung d. Hydroxylamins 957.

Metalle.

Best. der Alkalicarbonate und -hydrate 815. Best. von Alkalicarbonaten und -hydraten 958.

Fehlerquelle bei der Kalibest. 299. Kalibest. 667. Best. d. Kali in Dtingern 958. Best. des Ca im gebrannten Kalk 1019.

Triammoniumorthophosphat 1019.

Zirkonchloride 299. Prüfung v. Portlandcement 299. Abscheidung des Zr durch SO_2 299.

Trennung der seltenen Erden 668.

Untersuchung der Zinkerze 715. Aufschließen von Pyriten mittels Natrium-superoxyds 715.

Chemische Untersuchung des Stahles 112. Analyse titanreicher Eisenerze 451. Best. des Eisenoxyduls in Silikaten 535. Best. d. Eisens in Erzen, Schlacken etc. 515. Analyse v. Stahl 815.

Wertbest. d. Zinkstaubes 113. Unters. d. Zinkerze 345. Wertbest. d. Zinkstaubes 452. Prüf. d. Zincum sulfuricum 535.

Kolorimetrische Kobaltbest. 452.

Best. der gewöhnlichsten Beimischungen des Reinnickels 177. Quantitative Best. des Nickels mittels ammoniakalisch-Quecksilbercyanid 800. Best. v. Mangan, Magnesium, Zink, Kobalt u. Nickel 601.

Analyse von Phosphorzinn 114. Trennung und Best. von Sn u. Sb 452. Rascher Nachw. d. Zinns 627. Einw. v. Sand u. W. d. Sahara auf Cemente und hydraulische Kalke 1019. Zus. hydraulischer Bindemittel 1063.

Verlust von Gold und Silber bei der Schlackenprobe 114. Analyse d. Goldminerale 345.

Best. kleiner Mengen Pb, Cu, Sn und Fe 625. Rückgewinnung von Silber 346. Nachw. von Silber 536.

Erkennung der Quecksilberdämpfe in der Luft 452. Best. d. Hg 715.

Elektrolytische Best. des Kupfers in ammoniakal. Lsg. 177. Best. des Kupfers 815. Trennung des Kupfers von Cadmium, Zink und Nickel 1019. Elektrolyse d. Kupfersulfats 1020. Analyse d. amerikan. Raffinadkupfers 1020.

Metalltrennungen 716.

Trennung des Titans vom Eisen 300.

Reduktion d. Vanadins. 628.

Analyse organischer Verbindungen.

Reagenzien.

p-Diazobenzolsulfonsäure 930.

Reaktionen.

Neue Reaktion des Colchicins 114. Alkaloidartige Reaktionen d. Acetanilids 347. Reaktion d. Aldehyde 348. Neue Morphinreaktion 602. Reaktion der Säuren mit Alkoholfunktion 628. Prüfung der Vaseline 668. Verh. des Atropins und Strychnins bei d. Vitalis'schen Rk. 816.

Prüfung auf Reinheit.

Beurteilung d. echten Zwetschenbranntweins 452. Trennung von Acetanilid, Antipyrin u. Phenacetin 930.

Nachweis.

Nachw. des Asparagins 114. Strychninnachweis 178. Gerichtlich-chem. Unters. 219. Zersetzbarkeit u. Nachw. d. Cocains im Tierkörper 220. Nachweis von Blut mittels Guajak tinktur 348. Prüfung des Harns auf Aceton 447. Fehlerquellen bei Zuckerbest. im Harn 453. Nachw. von Teerfarbstoffen in gefärbten Weinsorten 458. Nachweis kleiner Mengen Zucker im Harn 453. Reagens auf Zucker im Harn 453. Nachw. v. Traubenzucker 537. Nachw. kleiner Mengen Zucker im Harn 628. Nachw. v. Pflanzenölen 716. Unterscheidung verschiedener Eiweißarten 855.

Quantitative Bestimmungen.

Best. d. Rohfaser im Zuckerrohr 115. Analyse d. Pflanzensamen 115. Nachw. ge-

ringer Zuckermengen im Harn 115. Best. d. Bilirubins in d. Galle 116. Analyse v. Malz 116. Blausäurebest. 116. 348. 672. Vegetabilische und animalische Öle 116. Best. der Salicyls. und deren Salze 116. Unters. u. Unterscheidung v. Mehlsorten 117. Analyse d. Lacke 118. Bestandteile der fettfreien Milchtrockensubstanz 119. Das spez. Gew. einer Milch, die geronnen ist 119. Milchunters. J. Lehmann's 120. Veränderung d. Butter bei der längeren Aufbewahrung 121. Best. des Furfurals 178. Best. der Gerbstoffen 178. Best. des Gerbstoffes 178. Best. reduzierender Zucker durch alkalische Kupferlsgg. 179. Trennung d. in Bierwürze enthaltenen amorphen stickstoffhaltigen organ. Verbb. 179. Trennung von Theobromin und Coffein 179. Best. d. Ricinusöls 179. Zers. d. Albuminate 181. Best. der Stärke durch alkoholische Gärung 220. 300. Best. v. Furfural 221. Eudiometrische Methode zur Unters. von Milch, W. und Lab für Käseerzeugung 223. Jodabsorption von fetten Ölen 255. Kontrollierung der Fehling'schen Lsg. 256. Prüfung von Butter auf Margarinezusatz 256. Best. d. Lecithingehaltes d. Pflanzenbestandteile 256. Labprobe d. Milch 257. Pto-
maine 257. Best. des Cystins im Harn 300. Unters. v. Harnsteinen 301. Analytische Konstante d. Robbenthans 301. Unters. d. Leinöls 301. Best. d. Jodzähl von Fetten 301. Wertbest. v. Drogen 302. Best. d. Kottstorffer'schen Zahl v. dunkel gefärbten Substanzen 302. Best. von Harzölen in Mineralölen 302. Analyse d. Fette 349. Best. reduzierender Zucker 454. Nachw. von Zucker im Harn 454. Analyse d. Honigs 455. 672. Polarisation d. Rohrzuckers 455. Best. der Alkalinität in Rohrzucker 456. Volumetrische Eiweißbest. im Harn 456. Best. d. Harnsäure u. Xanthinkörper im Harn 456. Trübungstemperatur v. Ölen 457. Prüfung d. Essigsäure 457. Fettbest. in d. Milch mittels Zentrifugalkraft 458. Butterunters. 459. Konservierung der Milch für analytische Zwecke 460. Nachw. und Best. von Strychnin 461. Glyceringehalt d. Weine 461. 495. 629. Vollständige Analyse des Weines 462. 818. 933. Best. v. β -Naphtol 462. Best. des Theobromins in Kakao Samen 462. Nachw. von Abrastol im Weine 462. Fälschungen des Kaffees 463. Verh. v. Bleiacetat gegen kohlen-, schwefels. u. phosphors. Natrium bei Abwesenheit v. Zucker 495. Unters. d. Fette u. Fettas. 496. Jodadditionsmethode 496. Schweinefett 497. Zentrifugalmethoden d. Milchanalyse 537. Best. des Harnstoffes im

Blute 602. Best. der Alkaloide 602. Best. des Gerbstoffs in Obstsäften 603. Milchlbestimmungsmethode 629. Prüfung d. Roskastanienextraktes auf Saponin 629. Verh. v. neutralem u. basisch-essigsäurem Blei 630. Best. reduzierender Zucker 630. Unters. v. Butter 668. Best. des Traubenzuckers 668. Milchanalyse 668. Best. des Fettgehaltes der Milch 669. Kontrolle des Verkehrs mit Schweinefett 670. Wertbest. narkotischer Extrakte 671. Unters. d. Kaffeesurrogate 671. Best. d. Harnstoffes 671. Analyse von Schweineschmalz 716. Zuckerbest. des Leders 718. 819. Ausfällung von Mosten und Weinen mit Bleiessig 720. Best. d. Schmelz- u. Erstarrungspunktes von Fetten 816. Analyse d. Milch 816. Nachweis fremder Substanzen in Spirituosen 816. Prüfung der Butter 816. Butter u. Margarine 817. 933. Best. d. Glucose 818. Best. des Harnstoffes 818. Saccharin 818. Best. d. Caseins in der Milch 854. Invertzuckerlösungen 855. Zuckertitrierungen 855. Die sauren Bestandteile der Weine 856. Best. d. Benzols im Leuchtgas 897. Unters. v. Sammelproben v. Milch 897. Best. v. Gelatine u. Eiweiß 898. Best. d. Fettas. in Butter 898. Unters. d. Safrans 898. Best. einiger Bestandteile der ätherischen Öle *99. Best. d. Acidität d. Harnes 931. Nachw. d. Mutterkorns in Kleien 931. Best. d. Pikrins. 932. Best. der sog. Xanthinkörper im Harne 933. Säure im Wein 955. Best. d. Glucose durch alkalische Cu-Lsgg. 1020. Best. d. Lecithingehaltes d. Pflanzensamen 1021. Abscheidung u. Best. d. Milchsaftes 1021. Differenzen bei der Extraktbest. im Weine 1021. Bestimmung der Peptone 1022. Best. der Stärke 1022. Quantitative Best. des Antipyrins 1022. Best. d. Fuselöls 1065. Best. d. Ricinusöls 1065. Unters. v. Butter auf fremde Fette 1065. Milchzucker 1065. Best. d. Fettgehaltes der Milch 1067.

Gerichtliche Analyse.

Toxikologischer Nachw. v. Kaliwasserglas 630.

Technische Analyse.

Fehlerquelle bei d. Analyse d. Mehle 118. Erkennung v. erschöpftem Ingwer 121. Agrikulturchem. Unters. 121. Fälschungen d. Milch 121. Citronen- u. Orangenschalen 122. Prüfung hydraulischer Cemente 122. Analyse v. Kautschukwaren 123. 303. Unters. v. Bleiweiß in Öl 181. Wassergehalt d. gebräuchlichsten Gerbmaterien 222. Unters. v. Kautschuk-

waren 258. Best. d. Schmiervermögens von Ölen 463. Polizeiliche Brotunterss. 463. Prüfung d. präparierten Teers 536. Wertbest. v. Mergeln 603. Unters. v.

Kautschukgegenständen 899. Unters. d. Kaffeesurrogate 900. Talgüterbest. 1022. Unters. der Zucker- und Konditorwaren 1023. Nachw. v. Pferdefleisch 1067.

XIII. Technische Chemie.

Apparate.

Entfernung v. Kesselstein 935*.

Metalloide.

Kondensation des Schwefels 224*. Darst. der Schwefels. 389. Konzentration der Schwefels. 903.

Der Lunge - Rohrmann'sche Plattenturm 402. Kondensation v. Salzs. 903.

Fabrikation v. Chlor 501. Darst. v. Chlor 501. Chlorbestimmungsmethoden im Wollfett 901.

Kaliumjodid 904.

Synthetische Darst. von Ammoniak 224*. Gewinnung reiner Kohlens. aus Feuerungs- u. Ofengasen 541*. Best. d. CO_2 in d. Luft 956.

Alkalien, Glas, Salz etc.

Darst. v. Kaliumchlorat 124. Elektrolyse geschmolzener Salze 125.

Einw. v. Säuren auf Glas 258. Verwitterung der Gläser 258. Härte des Glases 390. Der feurige Fluß u. die Silikate 337. 605. Prüf. einiger Glassorten 788.

Darst. von Atzalkalien u. basischen Bleisalzen 224*. Darst. von Atzalkali, Salpeters. u. Eisenoxyd 262*. Darstellung von Atzalkalien 262*. Darst. v. Alkalicarbonaten und Chlor 263*. Darst. von Alkali 501.

Fabrikation v. Soda und v. Monocalciumphosphat 303*. Fabrikation v. Krystallsoda 303*.

Reinigung d. Salpeters 904.

Fabrikation von Natrium- oder Kaliumpermanganat 304*. Fabrikation v. Natriumsalpetern und Jod in Nordchile 390. Darst. von Antimonfluorid-Alkalisulfat-Doppelsalzen 542*. Verwertung v. saurem Natriumsulfat 636*.

Behandlung v. Bleiglanz 804*.

Anarbeitung von Chlorcalcium- u. Chlormagnesiumlauge 542*. Metallurgie v. Metallsulfaten 636*.

Konzentration v. Alaunmutterlauge 125. Aluminiumsulfid 126. Fabrikation von Thonerde aus Thon 904.

Darst. v. Bariumhydroxyd 936*.

Metallurgie.

Fabrikation v. Bleiweiß 501.

Analyse einer alten Schlacke 258. Siliciumgehalt im Roheisen 390. Reinigung v. Eisen 636*.

Wolframeisen 126. Darst. von fertigem Schweißisen aus Rohluppen 127.

Kohlenstoff im Stahl 127. 517. Manganstahl 497. Struktur des Stahles 588.

Cementstahl, Ferrochrom, Ferrowolfram 631. Formen d. Kohlenstoffes im Stahl 788.

Schwefel im basischen Bessemerprozeß 538. Behandlung von Zinkplatten 501.

Metallurgie des Bleies 633.

Abtreiben von BiAg-Legierungen 538.

Einw. v. KCy auf Gold u. andere Mineralien 128. Extraktion von Gold 502. Goldführende Erze mit Brom zu behandeln unter Regeneration des angewandten Broms 955.

Verarbeitung der Metalle.

Duranametall 270. Umschmelzungen von Blei-Zinn-Legierungen 391. Farbe des Messings 391. Aluminium 391. Legierungen für die Darst. von Drähten 502. Analyse v. Blei-Zinn- u. Blei-Antimonlegierungen 539.

Reinigung d. Oberfläche v. Metallen 504. Lötwasser 905.

Erzeugung von Metallniederschlägen 392. Glasvergoldung 905.

Cemente, Kitten, Baumaterialien.

Härten kalkhaltiger Steine 542*.

Härtung des Mörtels 1067.

Plastische Masse aus Cement, Wasser und Gummilsg. 263*.

Zuckerfabrikation.

Alkalitäten 128. Zuckerrohr 258. Zuckerrefinierung ohne Knochenkohle 392. Chem. Vorgänge beim Verdampfen d. Zuckersäfte 497. Alkalität d. Säfte 605. Zucker- u. Alkoholbildung durch Organismen 633. Lösliche Phosphorsäure 633. Magnesia in Fabrikationskalk aufzufinden 634. Wiederbelebung gebrauchter Knochenkohle 911*.

Produkte der Gärung.

Branntwein.

Rektifikation des Alkohols 129. Einw. v. Calciumsulfid auf d. alkoholische Gärung

129. Reinigung des käufli. A. 497. Anwendung der Flußsäure zur Darstellung einer Hefe ohne Säuerung 634.

Wein.

Gebrauch von Schwefel in den Zuckerfabriken 128. Veränderungen d. schwefligen Säure in d. Weinen 129. Künstlich gefärbte Weine 129. Tessiner Weine 129. Reifestudien an Traubensäften 129. Gewinnung konzentrierter Moste aus gefrorenen Trauben 130. Mostunteras. 259. Zuckergehalt von Viktoria-Mosten 259. 539. Einfl. d. Schneidens d. Reben auf die Menge d. Produktes u. auf d. Zus. des Mostes 392. Tamarinden zur Weinverfälschung 392. Hefereinzucht 498. Mannitgärung d. Weine in Sicilien 498. Analyse eines alten Weines 498. Sicilianische Trauben und Weine von 1893 499. Wein 499. Anwendung ausgewählter Hefen 539. Wein v. Salzböden 606. Ungarische Weine 789. Californische Weine 789. Weinstatistik für 1892 820. Analyse eines Weißweines v. beanstandeter Zus. 905. Dattel- u. Feigenweine 906. Schweflige Säure im Weine 958. Kunststüßweine 1068.

Bier.

Einfl. d. Mineralbestandteile d. W. auf d. Charakter d. Bieres 130. Stickstoffhaltige Bestandteile v. Würze u. Bier 131. Oxydation d. Bierwürze 131. 539. Aromatin 131. Metallspäne zur Bierklärung 131. Beurteilung von Bier 132. Einfl. der Fluorverb. auf Bierhefe 256. Glutinkörperchen in d. Würze 392. Best. des Säuregehaltes im Malze 398. Rohrzuckergehalt der Malze und Würzen 393. Darstellung von Kokos- und Reiskörnern. 394. Bier mit chlorigem Geruch 394. Fortschritte in der Bierbrauerei 394. 499. Rolle der Eiweißkörper bei der Bierbereitung 499. Analyse v. Malz 540. Verwendung v. schwefliger Säure bei der Mälzerei 606. Einfl. d. Sauerstoffes auf alkoholische Gärung 635. *Saccharomyces cerevisiae* 1067. Bildg. v. Isomaltose 1069.

Färberei.

Beizmittel.

Beizen von Wolle mit Chrom 132. Darst. einer Lack- und Farbenbeize 936*.

Bleichen.

Bleichpulver 263*. Bleichen d. auf Baumwolle fixierten Pigmente 540.

Färben.

Theorie der Färberei 132. Entwicklung v. Resorcingrün auf Geweben 133. Anw.

von Kieselfluorchromverbindungen in d. Färberei 263*. Darst. einer Türkischrotölseife 263*. Färben v. baumwollenen Geweben und Garnen 304*. Muster auf wasserdichte Stoffe zu drucken 636*. Theorie des Färbeprozesses 789. Einfl. der Struktur der Gespinnstfasern auf d. Aufnahme von Farbstoffen 821. Das Wesen des Färbeprozesses 822.

Teerfarbstoffe.

Fortschritte in der Farbstoffindustrie 133. 790. Darst. von Nilblau mit α -Naphthochinondichlorimid 264*. Darstellung v. β -Dinaphtyl-m-phenylendiamin 264*. Darst. von Sulfos. der am Asinickstoff alkylierten Induline 264*. Darst. sekundärer Disazofarbstoffe aus p-Amidobenzolazo- α -amidonaphtalin 264*. Darst. v. Tetramethyl-p-diamidodiphenyl- $\beta_1\beta_2$ -naphtylendiamin 264*. Darst. v. Sulfosäuren d. $\alpha_1\alpha_2$ -Acetnaphtylendiamins 264*. Methylenblau 303*. Darst. v. Tetrazofarbstoffen 304*. Darst. von Disazofarbstoffen aus Amidonaphtoldisulfosäure H. 349*. Darst. von m-Diamidodibenzimidazol 350*. Darst. von Basen durch Kondensation von Tolidin, bezw. Dianisidin und o-Amidophenol mittels Formaldehyd 350*. Darst. von Basen durch Kondensation von Tolidin, bezw. Dianisidin u. m- oder p-Phenylendiamin mittels Formaldehyd 350*. Darst. von substantiven Azofarbstoffen 350*. Darst. v. Azofarbstoffen aus Amidonaphtoldisulfosäure H. 350*. Darst. der im Patente Nr. 40 571 beschriebenen α -Naphtholsulfosäure 351*. Darst. roter Farbstoffe aus Rhodamin u. Dinitrochlorbenzol 351*. Darst. von α -Naphthol aus α -Naphthylamin 351*. 887*. Darst. von einfachen und gemischten Disazofarbstoffen der Kongogruppe 351*. Erzeugung von Disazofarbstoffen auf d. Faser 351*. 352*. Darst. von α -Nitroalizarin 351*. Darst. einer Sulfosäure d. α -Nitroalizarins 351*. Darst. v. α -Nitroverb. d. Oxanthrachinonfarbstoffe 352*. Darst. von β -Nitroverb. d. Oxanthrachinone 352*. Darst. von Farbstoffen aus der Klasse d. Alizarinecyanine 352*. Verhalten der Triphenylmethanfarbstoffe gegen naszierendes Brom 394. Darst. benzylierter Azofarbstoffe 398. Darst. einer α_1 -Amidodioxynaphtalinsulfosäure aus α_1 -Naphthylamin- $\alpha_2\beta_1\beta_2$ -trisulfos. 398*. Darst. alkylierter stickstoffhaltiger Alizarinfarbstoffe 398*. Darstellung blauer basischer Farbstoffe aus Nitrosodialkyl-m-amidophenol und m-Diaminen d. Benzolreihe 398*. Darst. blauer basischer Farbstoffe aus Nitrosodialkyl-m-amidop-kresol u. Diaminen d. Benzolreihe 399*. 640*. Darst. blauer basischer Farbstoffe

aus Dialkyl-m-amidophenolen 399*. Darstellung v. β -Naphthylamin, $\beta_1\alpha_1$ -Naphthylaminsulfosäure und β -Naphthylsulfamins. 399. Darst. v. Farbstoffen 502*. Darst. neuer Farbstoffe 502*. Darst. einer β_1 - β_2 -Amidonaphtholdisulfos. 542*. Darst. v. Disazofarbstoffen aus α_1 -Amido- α_2 -naphthol- β_2 -sulfos. 543*. Darst. von Disazofarbstoffen aus β_1 -Amido- α_2 -naphthol- β_1 -sulfos. 543*. Darst. brauner beizenfärbender Farbstoffe aus o-Nitrosanaphtholen 543*. Darst. brauner beizenfärbender Farbstoffe aus $\alpha_1\beta_1$ -Amidonaphthol 543*. Überführung von dialkylierten Rhodaminen in höher alkylierte Farbstoffe 544*. Darst. von gelben Farbstoffen d. Akridinreihe 544*. Darst. einer Sulfos. des am Azinestickstoff alkylierten Indulins $C_{11}H_{11}N_3$ 544*. Darst. der $\alpha_1\alpha_2$ -Dioxynaphthalin- β_2 - β_3 -disulfos. 544*. Darst. v. $\alpha_1\beta_1$ -Amidonaphtholsulfos. 544*. Darst. blauer Disazofarbstoffe aus $\alpha_1\alpha_2$ -Naphthylendiamin 544*. Darst. von primären Disazofarbstoffen mit m-Phenylendiamindisulfos. 572*. Darst. von α_1 -Naphthylamin- $\beta_2\alpha_2$ -disulfos. 573*. Darst. der α_1 -Amido- α_2 -naphthol- β_1 -sulfos. 573*. Darst. von Polyazofarbstoffen 573*. Erzeugung von orange bis braunen Färbungen 573*. Darst. v. $\alpha_1\alpha_2$ -Amidonaphthol- $\beta_2\beta_3$ -disulfosäure 573*. Darst. eines Diphenylmethanderivates durch elektrolytische Reduktion von p-Nitrotoluol 574*. Darstellung von β -Chloranthrachinon 574*. Darst. von $\alpha_1\alpha_2$ -Dioxynaphthalin- α_2 -sulfosäure 574*. Darst. eines blauen Farbstoffes aus Tetraphenyltetramidodinaaphthylmethan 574*. Darst. von aromatisch substituierten Amidodinaaphthylmethanen 574*. Darst. eines blauen Azofarbstoffes aus $\alpha_1\alpha_2$ -Dioxynaphthalin- α_2 -sulfos. (S) 575*. Darst. eines blauen Azofarbstoffes aus $\alpha_1\alpha_2$ -Dioxynaphthalin- $\alpha_2\beta_1$ -disulfosäure (S) 575*. Darst. der α_1 -Naphthylamin- β_1 -sulfosäure aus α -Naphthylamin 575* 960*. Darst. v. $\alpha_1\alpha_2$ -Amidonaphthol- α_2 -sulfosäure 575*. Darst. v. substituierten $\alpha_1\beta_2$ -Naphthylendiaminen 575*. Darst. von Diphenyl-naphthylmethanfarbstoff-sulfosäuren 576*. Darst. roter bis violetter Azofarbstoffe aus den Tetrazoverbb. von Diamidodiphenoläthern 576*. Darst. v. Azofarbstoffen aus aromatisch substituierten $\alpha_1\alpha_2$ -Naphthylaminsulfos. 576*. Darst. v. grünblauen bis grünen Disazofarbstoffen 576*. Darst. d. Methyläthers d. o-Oxyanthrachinons 607*. Darst. v. α_1 -Amido- α_2 -naphthol- α_2 -sulfos. 608*. Darst. von braunen bis braunschwarzen Azofarbstoffen 608*. Darst. eines blauen beizenfärbenden Farbstoffes d. Anthracenreihe 608*. Darst. von p-Amidoäthoxymethyl-diphenylamin 608*. Verbesserungen in

Farbstoffen 636*. 637*. Darst. schwefelhaltiger Basen der Gruppe des Thiochromogens 638*. Darst. von Azofarbstoffen aus $\alpha_1\alpha_2$ -Dioxynaphthalin- $\beta_2\beta_3$ -disulfosäure 638*. Darst. von Farbstoffen aus Phthalsäurerhodaminen 638*. Darst. von Farbstoffen durch Kondensation v. Benzidin mit p-Nitrotoluolsulfos. 639*. Darst. von Amidophenolen durch elektrolytische Reduktion 639*. Darstellung eines roten, beizenfärbenden Triphenylmethanfarbstoffes aus p-Nitrobenzaldehyd und Salicyls. 639*. Darst. v. schwarzen Disazofarbstoffen der Kongogruppe aus Dioxynaphthoemmonosulfos. 639*. Darst. von Trisulfos. alkylierter Triphenylparosanilinfarbstoffe 639*. Darst. eines basischen Farbstoffes der Pyrongruppe 640*. Darst. brauner Baumwollfarbstoffe aus Diazobenzoes. und Bismarckbraun 640*. Darst. von Diamidodioxiditolylmethan 640*. Darst. blauer basischer Farbstoffe aus Dimethyl-m-amido-p-kresol 640*. Darst. eines blauen basischen Farbstoffes 720*. Darst. v. Tetramethyldiamidobenzhydrocyanid 720*. Neue Farbstoffe 790. Darst. eines grünblauen basischen Farbstoffes 824*. Darstellung eines am Stickstoff alkylierten Eurhodins 824*. Einw. des Lichtes auf Farbstoffe 906. Säurefuchsin 907. Darst. blauer, beizenfärbender Farbstoffe aus Dinitroanthrachinon 911*. Darst. von Nitrofarbstoffen der Rhodaminreihe 912*. Darst. von Naphthazarin aus $\alpha_1\alpha_2$ -Dinitronaphthalin 912*. Darst. von braunen, substantiven Farbstoffen d. p-Phenylendiaminreihe aus p-Amidobenzolazosalicylsäure 912*. Darst. grünblauer Beizenfarbstoffe aus Tetraalkyldiamidobenzhydrolen 912*. Darstellung eines festen Farbstoffes aus Blauholzextrakt 912*. Darst. beizenfärbender Thioninfarbstoffe 934*. Darst. von blauen Gallocyaninfarbstoffen 934*. Darst. von farbigen Atzmustern auf Azofarbengrund 936*. Darstellung v. blauen, beizenfärbenden Oxazinfarbstoffen 936*. Erzeugung von Polyazofarbstoffen auf der Faser unter Anwendung der Amidonaphtholdisulfosäure H 936*. Darst. eines grünblauen Säurefarbstoffes d. Triphenylmethanreihe 960*.

Pflanzen- und Tierfarbstoffe.

Darst. einer Indigoküpe 304*.

Mineralfarben.

Behandlung von Bleisulfat für die Anwendung als Farbstoff 637*. Darstellung eines Rostschutzmittels 934*. Darst. v. Eisenoxydfarben 934*. 960*. Darst. von Bleisulfat 1023*.

Anstrichfarben und Lacke.

Darst. haltbarer Malereien auf Kalkgrund 399. Darst. eines das Durchschlagen d. Öles durch die Politur verhindernden Schleiföles 399. Gewinnung von Ruß aus Kohlenstoffverb. 399. Verflüssigung u. Haltbarmachung v. tierischem Leim 400. Darst. einer aus Schwefelzink und schwefelsaurem Kalk bestehenden weißen Farbe 400*. Darst. gefärbter Ölfirnisse 907. Darst. trockener Glanzwische 960*. Wasser- u. Ölfarben 1069.

Photographie.

Ursache des Vergilbens d. Albuminbilder 394. Platintonung 541. Rhodansilber 791. Relief v. Bromsilbergelatineplatten 791. Temperatur und photochemische Wirkung 791. Tonen mit Ferrocyanmetallen 792. Entwicklung d. latenten Bildes 824. Neue Klasse v. Entwicklern 907. Das latente Bild 907. Darst. von flüssigem Leim 1023*.

Brennmaterialien.

Kohlen.

Gasgehalt der Kohle 135. Naphtarückstände 259. Verss. mit Steinkohlen unter Wasser 395. Kohlenuntersuchungen 908.

Kohlenprodukte.

Fabrikation von Koks, Leuchtgas etc. 895. Destillation von Torf 395. Behandlung d. Rückstandes am Gaswasser 504. Steinkohlenteerdestillation 635.

Gasfabrikation.

Wassergas in Amerika 135. 260. Stickstoffgehalt und Ammoniakausbeute verschiedener Brennstoffe 260. 396. Verbrennungsprod. des Leuchtgases 396. Auerbrenner 541. Darstellung von gasförmigem Brennmaterial 637*. Petroleum 822. Ölgas 908. Bildung v. Naphthalin und Benzin bei d. Leuchtgasfabrikation 909. Oxyölgas 959. Rohbenzole 1070.

Heizung.

Heizkraft des Rauches 541. Best. d. Heizwertes d. Brennmaterialien 909. Brennmaterialien 1070.

Zünd- und Sprengstoffe.

Fabrikation des rauchlosen Schießpulvers 396. Neue explosive Mischung 397. 500. Nitrierung von Cellulose 400*. Schießbaumwolle 541. Meteorit von Beaver Creek, Columbia 571. Darst. porösen, rauchschwachen Schießpulvers 935*.

Fette und Seifen.

Entfetten von Knochen 400*. Darst. einer wasserfreien Lsg. von Wollfett in Bzn. oder dergleichen 463. Zerlegung von Wollfett in seine Bestandteile 463. Degras 541. Extraktion von Öl 637*. Bleichen v. Mineralöl 824*. Reinigung der Rückstände fetter Stoffe 883*. Abscheidung von Wollwachs aus Wollfett 934*. Raffinieren von Fetten und Ölen 984*. Darst. überfetter Seifen 541. Fettsäuregehalt der Seifen 910.

Faserstoffe.

Spezifisches Gewicht der Seide 135. Jute-faser, in England produziert 261. Fabrikation gefärbter wasserdichter Stoffe 637*. Gewebe wasserdicht u. feuerfest zu machen 638*.

Harze und ätherische Öle.

Vulkanisation des Kautschuks 135. 136. 500. Darst. von Harzsäureestern 884*. Finnländisches Terpentinöl 910. Ceresin-industrie 960. 1071.

Leder und Gerberei.

Wassergehalt des lufttrockenen lohgaren Leders 607.

Verschiedenes.

Stiefelwische 261. Klebstift 262.

Central-Blatt.

Vollständiges Repertorium
für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie.

Redaktion: Professor Dr. Rudolf Arendt
in Leipzig-Gohlis, Sidonienstrasse 7, I.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Dr. G. BOULÄNDER in Clausthal i/H. — Dr. E. FROMM in Freiburg i. B. — Dr. HEFELMANN in Dresden. — Prof. Dr. JANECEK in Agram. — Dr. RICH. JOS. MEYER in Berlin. — Dr. F. MUHLERT in Prag. — Prof. Dr. W. NERNST in Göttingen. — Prof. Dr. F. NIES in Hohenheim. — Prof. Dr. R. SACHSSE in Leipzig. — Dr. A. SAUER in Heidelberg. — Dr. V. WACHTER in Nördlingen. — Dr. A. WIETOL in St. Petersburg.

Verlag von LEOPOLD VOSS in HAMBURG, Hohe Bleichen 34.

XLV. Jahrgang (IV. Folge. VI. Jahrgang) Band II.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände.

Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben. Preis des Bandes 30 Mark.

Inhalt: Allgemeine und physikalische Chemie. O. Wiedeburg, Zur Frage nach dem Grundgesetz der Elektrolyse 1. — A. Ghira, Atomistische Brechung einiger Elemente 1; Brechungsvermögen metallorganischer Verbb. 1. — J. F. Eijkman, Refraktometrische Unters. 1. — Edgar Buckingham, Fluoreszenzerscheinungen 5. — H. Landolt, Bezeichnung des Drehungsvermögens aktiver Körper 5. — Francis C. Phillips, Unters. über die chemischen Eigenschaften von Gasen 5; Unters. über die Oxydationserscheinungen etc. von Gasen 5. — W. Nernst, Zur Dissociation des Wassers 7. — O. Lehmann, Über Sedimentation etc. 7. — H. Le Chatelier, Allgemeines Löslichkeitsgesetz der normalen Körper 7. — Nils Strindberg, Änderung der Leitfähigkeit einer Lösung durch Zusatz von kleinen Mengen eines Nichtleiters 8. — Emil Nickel, Über graphochemisches Rechnen 8. — Philippe A. Guye, Formel von Herrn von der Waals 8. — J. E. Trevor u. F. L. Kortright, Reaktionsgeschwindigkeit etc. 9. — G. Carrara u. I. Zoppellari, Reaktionsgeschwindigkeit in nicht homogenen Systemen etc. 9. — Ad. Claus, Über Stereoisomerie etc. 9. — A. Combes, Einige Punkte der Stereochemie 11. — C. H. Darling, Einwirkung von Chlor in Gegenwart von Schwefelsäure 11. — Delannoy, Zahl der möglichen Isomeren bei Kohlenstoffverbb. 11. — R. W. Wood, Die Affinitätskonstanten schwacher Säuren etc. 11. — J. H. Kastle, Die Farbe von Salzen in Lösung 11. — Ernst Cohen, Bestimmung von Umwandlungspunkten auf elektrischem Wege etc. 12. — Theodor Paul, Unters. über fraktionierte Fällung 13. — Ladislaus Natanson, Thermodynamische Deutung des Maxwell'schen Gesetzes 14. — G. Tammann, Korrespondierende Lösungen 14. — Ch. M. van Deventer u. Ernst Cohen, Färbildung in alkoholischer Lösung 14.

Anorganische Chemie. S. Surawicz, Physikalische Eigenschaften der wasserfreien etc. Verbb. 15. — P. Villard, Physikalische Eigenschaften des reinen Stickoxyduls 15. — J. W. Brühl, Notiz, betreffend Darstellung von freiem Hydroxylamin 16. — H. Biltz, Über Phosphorpentoxyd 16. — J. W. Retgers, Über das gelbe Arsen 17. — Em. Schöne, Über das atmosphärische Wasserstoffhyperoxyd 17. — H. Arctowski, Eigenschaften des Schwefelkohlenstoffs 17. — H. L. Wells u. S. L. Penfield, Über Thalliumtrijodid etc. 18. — Charles Lepierre, Atomgewicht des Thalliums 18. — Casimir von Woyczynski, Künstliche Darstellung der dem Apatit und der Thomasschlacke analog zusammengesetzten Barium- und Strontiumverbb. 18. — Léon Franck, Einwirkung von Aluminium auf den Kohlenstoff etc. 18. — A. Recours, Molekulare Umlagerungen einiger Chromverbb. 19. — Carl Friedheim, Kenntnis der komplexen Säuren 19. — J. B. Senderens, Ein eigentümlicher Fall

von Metallfällung 22. — Joannis und Croizier, Verbb. des Ammoniaks mit Silbersalzen 22. — H. Arctowski, Mitteilungen über Löslichkeitsverhältnisse 23.

Organische Chemie. Eugen Bamberger, Reduktion der Nitroverbb. 24. — W. Markownikoff, Unters. des Suberons 24. — Max Weger, Über Brom- und Oxysebacinsäuren 24. — Otto Best, Oxyterpenylsäure 25. — R. Anschütz u. H. Pauly, Abbau des Dioxobernsteinsäureesters zu Oxomalonsäureester und Oxalester durch Abspaltung von Kohlenoxyd 25. — Robert Otto, Die kristallographischen Eigenschaften der beiden stereoisomeren α -Methyl- β -chlorcrotonsäuren etc. 26. — S. Tanatar, Verhalten der Maleinsäure beim Erhitzen 26. — Robert Otto, Unabhängigkeit der Bildung von Brenztraubensäure in einer wässrigen Weinsäurelösung von Mikroorganismen 26. — de Forerand, Chemische Konstitution des Acetylsäureäthylesters 26. — E. Paternò u. V. Oliveri, Polymeres Epichlorhydrin 27. — C. Friedel, Valeraldehyd 27. — W. Massot, Kondensation von Aceton mit Malonsäure zu β -Dimethylakrylsäure 27. — A. Angeli u. Magnani, Einwirkung von Chlorschwefel auf Acetylaceton 27. — J. Finckh, Über Geruchsverhältnisse der Alkylsulfide 28. — M. van Breukeleveen, Über das Oktomethylendiamin 28. — C. A. Lobry de Bruyn, Direkte Bildung von Alkylhydroxylaminen 29. — A. Menozzi u. G. Appiani, Derivate der Glutaminsäure 29. — W. Stauss, Neusynthese der Pentamethencarbonsäure 29. — Berthelot, Trimethylen und Propylen etc. 29. — R. v. Rothenburg, Nochmals (n)-Phenylpyrazolon 31. — W. E. Stone, Neuere Publikationen über Kohlehydrate 31. — F. Ullik, Araban 31. — A. Hantzsch, Zur Kenntnis des Urethans 32; Über Oxyurethan etc. 32. — M. Konowaloff, Nitrierende Wirkung der Salpetersäure auf die Grenzkohlenwasserstoffe 33. — Emil Fischer u. Walter L. Jennings, Verbb. der Zucker mit den mehrwertigen Phenolen 34. — Walter Jones, Ein Reduktionsprodukt von o-Sulfobenzoesäurechlorid 35. — Hans Bucherer, Synthese der Hexahydrobenzoesäure 35. — Oechsner de Coninck, Isomere Nitrobenzoesäure 36. — L. Claisen, Einwirkung von Oxaläther auf Dibenzylketon 36. — C. Paal und F. Kretschmer, Amidosulfosäure 36. — W. A. Noyes u. H. H. Ballard, Nitrite einiger Amine 37. — Felix Lengfeld und Julius Stieglitz, Über Stickstoffhalogenverbb. 37. — Eug. Bamberger, Über das Diazobenzolperbromid 38. — Warren R. Smith, Additionsprodukte aromatischer Isocyanide 38. — Hugo Eckenroth u. Karl Kock, Zur Kenntnis des thiokohlensauren Diphenylesters 40. — Guerbet, Darstellung der Salze und Ester der Campholsäure 40; Darstellung der Campholsäure 40. — O. Dressel u. R. Kothé, Sulfierungen in der Naphthalinreihe 41. — H. Wichelhaus, Krystallform des β -Methylnaphtalins 42. — S. Ruhemann, Studien in der Pyridinreihe 42. — W. Marckwald, Unters. in der Pyridinreihe 43. — W. v. Miller u. Rohde, Konstitution des Cinchonins 45. — C. Tanret, Reklamation in bezug auf das Pseudopelletierin 46. — St. Bondzynski u. L. Zoja, Die Oxydation der Eiweißstoffe mit Kaliumpermanganat 46. — F. Mittelbach, Die spezifische Drehung des Fibrinogens 47. — Erich Harnack, Zur Frage des kristallisierten und aschefreien Albumins 47.

Gärungschemie und Bakteriologie. A. Béchamp, Gärung der Bernsteinsäure etc. 47. — Ferdinand Hüppe, Der Nachweis des Choleragiftes beim Menschen 47. — Hans Aronson, Weitere Untersuchungen über Diphtherie etc. 48. — Claudio Fermi u. Leone Pernossi, Über das Tetanagift. 48. — W. Kedrowski, Über zwei Buttersäure produzierende Bakterienarten. 48. — Basil Kluczenko u. Ludwig Kamen, Die Cholera in der Bukowina im Jahre 1893 49. — H. Leo u. R. Sondermann, Zur Biologie der Cholera bacillen 49. — B. Körber, Studien über die Verteilung von Bakterienkolonien in Emarch'schen Rollröhrchen 50. — W. Kruse, Kritische etc. Beiträge zur hygienischen Beurteilung des Wassers 50. — Johannes Petruschky, Unters. über Infektion mit pyogenen Kokken 51. — Isaëff u. Ivanoff, Unters. über die Immunisierung des Meerschweinchens gegen den Vibrio Ivanoff 52. — Kasimir von Chomski, Bakteriologische Unters. des Grund- u. Leitungswassers der Stadt Basel 52. — E. Bernh. Fischer, Ergebnisse einiger auf der Planktonexpedition ausgeführten bakteriologischen Unters. der Luft über dem Meere 52. — O. Voges, Über die intraperitoneale Cholerainfektion der Meerschweinchen 52. — Max Gruber, Cholera Studien 53. — Richard Mühsam, Fundort des Bacillus pyocyanus etc. 53. — M. Elsner, Zur Plattendiagnose des Cholera bacillus 54.

Physiologische Chemie. E. Cramer, Die Zusammensetzung der Sporen von Penicillium glaucum etc. 54. — Leon Lilienfeld, Hämatologische Unters. 55. — Friedel Pick, Die Beziehungen der Leber zum Kohlehydratstoffwechsel 55. — Karl Landsteiner, Cholsäure 56. — Lassar-Cohn, Die kristallisierbaren Säuren der menschlichen Galle 56. — Moritz Levy, Osteomalacische Knochen 57. — von Starck, Der Urobilingehalt des Hundeharns 57. — E. O. Schoumow-Simanowsky, Magensaft etc. bei den Hunden 58. — J. Ben, Die Giftigkeit der Expirationsluft 58. — R. Kayser, Beziehungen von Fett etc. zum Eiweißumsatz des Menschen 58. — Emanuel Formánek, Der Einfluss kalter Bäder auf die Stickstoff- und Harnsäureausscheidung bei dem Menschen 58. — Rudolf S. Dubs, Der Einfluss des Chloroforms etc. 59. — William Kramm, Physiologische Wirkung des Hydrohydrastininum hydrochloricum 59. — Max Schultze, Über die Wirkung von Velloxin 60. — Walter Wendel, Über die Wirkung des Narceinphenylhydratzons.

Chemisches Central-Blatt.

1894 Band II.

Nr. 1.

4. Juli.

Allgemeine und physikalische Chemie.

O. Wiedeburg, Zur Frage nach dem Grundgesetz der Elektrolyse. Im Anschluß an frühere Darlegungen führt der Verfasser aus, daß zwei Ansichten sich in bezug auf die Bedingungen gegenüberstehen, unter denen ein elektrischer Strom chemische Wirkungen ausübt. Nach der einen finden wahrnehmbare Zersetzungen erst oberhalb einer bestimmten, mit der Natur der Lsgg. veränderlichen elektromotorischen Kraft statt, nach der anderen giebt es keinen bestimmten Grenzwert, und es können wahrnehmbare Zersetzungen schon durch beliebig kleine elektromotorische Kräfte erzielt werden. Der Vf. schließt sich der letzteren Ansicht an und führt zu deren Stütze Beobachtungen von LE BLANC am buttersauren Natron an. Die Kurve, welche die elektromotorische Kraft zur Abszisse, die erzeugte Stromstärke zur Ordinate hat, besteht zwar aus zwei nahezu geradlinigen Teilen, einem sehr flach gelegenen und einem steilen; dazwischen aber befindet sich ein stetig gekrümmtes Kurvenstück. Auch die Beobachtungen an Normallsgg. von H_2SO_4 und von $NaCl$ ergaben das Gleiche, wenn man die Differenz zwischen der Strom erregenden elektromotorischen Kraft A und der Gesamtpolarisation p als Funktion von A ausdrückt. Es giebt auf dieser Kurve zwischen 1,5 und 1,8 Volt keinen bestimmten Punkt, von dem aus ein plötzlicher Richtungswechsel eintritt. Dem Gesetz von der Erhaltung der Energie widerspricht die Annahme der Zersetzung durch kleinste elektromotorische Kräfte nicht. Das FARADAY'sche Gesetz sagt nur aus, daß die gleichzeitig durch denselben Strom im Inneren verschiedener Elektrolyte transportierten Stoffmengen den Äquivalentgewichten der Ionen proportional sind. Wenn aber dies auch für die zersetzten, abgeschiedenen Mengen Geltung hätte, müßte als neuer Satz hinzutreten, daß stets die gesamte herangeführte Ionenmenge an den Elektroden zersetzt werde. Die Erscheinungen der Polarisation und der Elektrolyse lassen sich nur mit Rücksichtnahme auf den zeitlichen Verlauf ergründen. (Z. physik. Chem. 14. 174—80. 22/5.)

BODLÄNDER.

A. Ghira, Atomistische Brechung einiger Elemente. (Gaz. chim. ital. 24. I. 309 bis 324. — C. 94. I. 1042.)

ARENDT.

A. Ghira, Brechungsvermögen metallorganischer Verbindungen. Nach eigenen und fremden Beobachtungen kommt Vf. zu dem Schlusse, daß die Metalle im allgemeinen ihre höchste Brechnung in den metallorganischen Verbb. zeigen. Hieraus erklärt sich auch bis zu einem gewissen Grade das starke Brechungsvermögen der Metallcarbonyle. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5.] 3. I. 391—93. [15/4.]) SACHSSE.

J. F. Bijlman, Refraktometrische Untersuchungen. (Fortsetzung von 94. I. 402.) Vf. beschreibt die von ihm zu den refraktometrischen Unters. benutzten Apparate, deren Zeichnung beigegeben ist. Es mußten bei vielen Substanzen die optischen Konstanten und die spezifischen Gewichte bei oft sehr geringen Mengen und sehr hohen Temperaturen bestimmt werden, was Vf. bei ungefähr 1 g Substanz u. bis zu 140° ebenso genau gelang, wie bei gewöhnl. Temperatur.

Bestimmung der Refraktionsindizes. Die genaue Bestimmung der Refraktionsindizes bei höheren Temperaturen u. für verschiedene Strahlen des Spektrums

VL 2.

erfordert ein Hohlprisma mit nicht zu wenig Fl., deren Temperatur während der Operation genau kontrolliert werden kann, und ferner ein Goniometer, welches wenigstens halbe Minuten abzulesen gestattet. (Goniometer Nr. 2 von FUESS in Berlin mit 30'', annähernd 15''.)

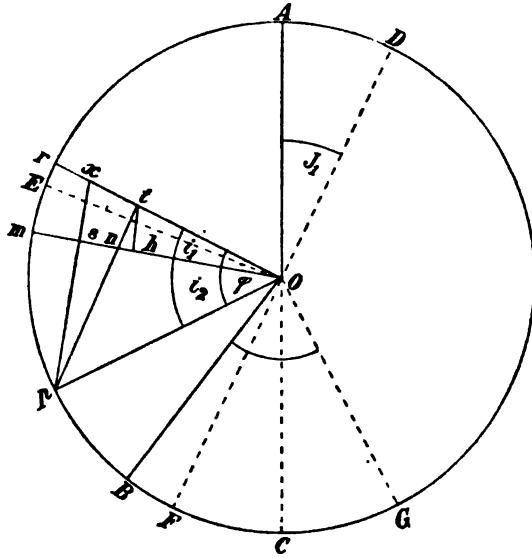


Fig. 1.

Vf. verließ die Methode der Minimumablenkung und ersetzte dieselbe durch folgende. Das Teleskop bleibt für alle Bestimmungen in fester Lage mit einem Ablenkungswinkel von 40° , und werden die Refraktionsindizes aus den Rotationswinkeln des Prismas abgeleitet, welche nötig sind, damit das Lichtbild mit dem Netze des Teleskops zusammenfällt. Hinsichtlich der Berechnung ergibt sich folgendes. Es seien pOr die Stellung des Prismas (Ablenkung 40°) und ferner DF und OG die Senkrechten auf die Ebenen rO und pO , demnach: $\angle AOB = 180^\circ - 40^\circ = 140^\circ$, also $\angle BOE = \angle EOA = 70^\circ$. Dreht man das Prisma so, daß die Ebene rO ein Bild auf das Netz des Teleskops wirft, so wird sich OD in EO befinden. Die Differenz dieser beiden Stellungen giebt den Wert des $\angle EOD$. Subtrahiert man hiervon den $\angle EOA = 70^\circ$, so findet man einen der beiden Einfallswinkel $\angle AOD = FOC = J_1$, während der andere $J_2 = \angle BOG$ gleich ist:

$$J_2 = \frac{\angle BOC}{40^\circ} + \frac{\angle FOG}{\varphi} - \frac{\angle FOC}{J_1}.$$

Die Refraktionswinkel, welche diesen beiden Einfallswinkeln J_1 u. J_2 korrespondieren, sind den Brechungswinkeln der zwei Prismen i_1 u. i_2 gleich, gebildet durch die Vertikale Om auf die Richtung pz , in welcher der Strahl durch das Prisma geht. Zieht man die Senkrechten pt zur Ebene rO und th zur Teilungslinie mO , so ergibt sich:

$$\begin{aligned} pn &= ps \sec i_1 = \sin i_2 \sec i_1 \\ tn &= th \sec i_1 = Ot \sin i_1 \sec i_1 = \cos \varphi \sin i_1 \sec i_1 \\ \frac{pn + tn}{\sin \varphi} &= \sin i_2 \sec i_1 + \cos \varphi \sin i_1 \sec i_1. \end{aligned}$$

Hieraus:

$$\frac{\sin \varphi}{\tan i_1} = \frac{\sin i_2}{\sin i_1} + \cos \varphi.$$

$$\tan i_1 = \frac{\sin \varphi}{\frac{\sin i_2}{\sin i_1} + \cos \varphi} = \frac{\sin \varphi}{\frac{\sin J_2}{\sin J_1} + \cos \varphi}.$$

In gleicher Weise:

$$\tan i_2 = \frac{\sin \varphi}{\frac{\sin J_1}{\sin J_2} + \cos \varphi}.$$

Man hat daher zur Berechnung des Einfallswinkels und des Refraktionswinkels, von welchen der Refraktionsindex abgeleitet wird, nur den Brechungswinkel des Prismas (φ) u. einen der Einfallswinkel J zu bestimmen, d. h. zwei Ablesungen für φ und eine für J .

Dreht man das Prisma nach rechts, statt nach links, so werden i_1 und J_1 zu i_2 u. J_2 und umgekehrt. Das Maß des Winkels J in der zweiten Stellung kann demnach als Kontrolle dienen.

Das Bild, welches man in der ersten Stellung des Prismas beobachtet, ist breiter als das in der zweiten Stellung, da der Winkel, unter welchem die Strahlen das Prisma verlassen, um in das Teleskop einzutreten, in dem ersten Falle größer ist.

In dem Maße, in welchem die Substanz in dem Prisma stärker brechend wird, sind die beiden Stellungen weniger von der Minimumstellung verschieden, der Unterschied in der Breite der Streifen wird geringer, bis sich die Bilder decken, sobald die Fl. einen Refraktionsindex besitzt, welcher dem Minimum der Ablenkung entspricht (z. B. $n = 1,6732$ für ein Prisma von 50°).

Hinsichtlich der genauen Beschreibung des verwendeten Apparates u. der Zeichnung desselben wird auf die Originalarbeit verwiesen.

Die Manipulationen bei der Bestimmung der optischen Konstanten bei höherer Temperatur bestehen also in Folgendem: Man bringt in das Bad die zu erhitzende Retorte, befestigt das leere Prisma in dem Goniometer und läßt die Fl. kochen. Während des Erhitzens aspiriert man Luft, um das Innere des Prismas vollkommen zu trocknen, füllt dann letzteres mit der Fl. oder der verflüssigten Substanz bis zu einer gewissen Höhe, führt das Thermometer ein, vollendet nach erreichter konstanter Temperatur die Richtigestellung des Prismas, mißt die Streifen in den beiden Stellungen und die Erscheinungen auf den Ebenen des Prismas. Man wiederholt dasselbe noch einmal u. überzeugt sich, daß die Summenwerte für α , β u. φ innerhalb der zulässigen Fehlergrenzen gleich sind: $\alpha_1 + \alpha_2 = \beta_1 + \beta_2 = \varphi_{(1+2)}$.

Bestimmung der spezifischen Gewichte. Hierzu dienten röhrenförmige, an beiden Enden offene Pyknometer von verschiedenen Dimensionen, deren den Punkt 0 tragender Säulenschaft einen Durchmesser von ca. 0,5 mm hat. Das einem Millimeter entsprechende Volum ist daher 0,0002 ccm, und kann man daher bei Schätzung von Zehnteln eines Millimeters annähernd noch 0,000 02 ccm messen. Noch rager ist die Spitze (ca. 0,15 mm), durch welche das Pyknometer gefüllt wird. Bei diesen Fl. werden die Durchmesser etwas größer (0,3, resp. 1 mm) genommen.

Der Apparat wird successiv mit HCl, W., absol. A. und Bzl. gewaschen, dann durch Hindurchsagen warmer, mittels CaCl₂ getrockneter Luft getrocknet, nach dem Erkalten mit Leinwand abgerieben und dann dessen Konstanten: Gewicht des leeren Pyknometers, Volum bei 0° bis zum Nullpunkt, Volum eines Millimeters des Säulenschaftes, mittels W. bestimmt.

Zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes bei höheren Temperaturen befestigt man die der Spitze gegenüberliegende Öffnung des Pyknometers an einer Trocken-

flasche u. läßt die betr. Fl. durch Saugen bis in den engen Teil eintreten. Hierauf wird das Pyknometer in die innere Röhre des Heizbades gebracht, die Fl. dehnt sich aus, man mißt nach erreichter Maximaltemperatur mittels einer angelegten Skala die Flüssigkeitssäule im engen Säulenschaufte unter Schätzung der Zehntelmillimeter mittels einer Lupe, zieht das Pyknometer aus dem Bade, trocknet mit Leinwand ab und wägt nach dem vollständigen Erkalten. Die Temperatur der inneren Röhre des Bades wird mit demselben Thermometer wie bei der Bestimmung der Refraktionsindizes bestimmt. Körper, welche bei gewöhnlicher Temperatur fest sind, werden vor dem Eintritt in das Pyknometer verflüssigt, und in diesen Fällen auch das letztere vorher erhitzt.

Als Heizbad kann z. B. ein horizontaler LIEBIG'scher Kühler dienen, dessen eine Ausflußöffnung mit einem Luftkühler und dessen andere mit der Retorte verbunden ist, welche die zu erhaltende Fl. enthält. Für Fl. von niederem K., wie Ä., CS₂ etc., empfiehlt sich ein Heizbad von der vom Vf. verwendeten Form.

Zur Berechnung der Molekularrefraktion müssen sich die beiden Faktoren, der Refraktionsindex und das Molekularvolum, auf die gleiche Temperatur beziehen. Da die Temperatur der Substanz im Prisma immer etwas (bei Bzl. ca. 2°) unterhalb des K. der Heizflüssigkeit bleibt, so ist hinsichtlich der Dichte beim wahren Siedepunkt eine Korrektur anzubringen. Diese war bei Substanzen, deren spez. Gew. bei verschiedenen Temperaturen bestimmt werden konnte, wegen des bekannten Ausdehnungskoeffizienten leicht. In anderen Fällen wurden Mischungen verschiedener Fl. (Bzl. mit etwas Toluol) zum Heizen des Prismas so verwendet, daß die Temperatur der Substanz im Prisma ziemlich nahe jener war, bei welcher die Dichte bestimmt wurde u. die Anwendung eines mittleren Ausdehnungskoeffizienten für einige Zehntel eines Zentigrades Differenz erlaubte. Trägt man die mittleren Ausdehnungskoeffizienten bei ca. 50° (z. B. zwischen 0° und 100°) $\frac{D_t - dT}{\frac{1}{2}(D_t + dT)}$ in ein Koordinatensystem als Ordinaten und die Zahl der Kohlenstoffatome als Abszissen ein, so findet man bei den Anfangsgliedern der verschiedenen homologen Reihen eine bedeutende Divergenz der Ausdehnungskoeffizienten, bei den höheren Gliedern aber eine Annäherung an einen konstanten Wert (für die Gruppe CH₂[∞] = ungefähr 0,0008), und kann man daher besonders für die höheren Glieder aus den Kurven für alle Punkte ziemlich genau die Koeffizienten ableiten.

Aus der Kurve der Paraffine ergibt sich, daß die beiden die Kette abschließenden Wasserstoffatome (oder CH₃) den Ausdehnungskoeffizient sehr vergrößern, welcher bei successiver Einführung von CH₂ dem Werte von CH₃ (0,0008) zustrebt. Die Einführung eines Atoms Sauerstoff zwischen zwei Wasserstoffatome (H—O—H ca. 0,0002) verursacht eine noch stärkere Erniedrigung als CH₃. Die Einführung von Sauerstoff zwischen zwei CH₂ (Äther) vermindert nur sehr wenig den Ausdehnungskoeffizienten, so daß die Koeffizienten der sich entsprechenden Äther u. Paraffine fast gleich sind. Daher sind die Koeffizienten der Glykole größer als der des Wassers (0,0002) und kleiner als der von CH₃ (0,0008), u. ferner die Kurve der Alkohole eine absteigende. (Br)(CH₂) hat einen kleineren ausdehnenden Einfluß als (H)(CH₂), weshalb die Kurve der Alkylmonobromüre mit (H)(CH₂) und (Br)(CH₂) sich zwischen jenen der Dibromüre und Paraffine befindet. Die Funktion (Cl)(CH₂) ist größer, jene von (J)(CH₂) kleiner als (Br)(CH₂).

Die Kurve der Alkylene wird sich wahrscheinlich zwischen jener der Paraffine und Acetylene befinden etc.

Die Kurve giebt z. B. für C₁₆H₃₄ den Ausdehnungskoeffizienten zu ungefähr 0,0009, während experimentell 0,00091 gefunden wurde.

Beobachtungsfehler: Die Beobachtungsfehler bei Bestimmung der Refraktionsindizes u. der Dichten sind an sich fast zu vernachlässigen, erreichen aber durch

die Anhäufung einen bestimmten Wert. Für ein Prisma von ungefähr 50° und ein Pyknometer von ungefähr 1,5 cm betragen sie z. B. 1,05 Tausendtel der Molekularrefraktion, was sich bei einem Prisma von $62-63^\circ$ auf 0,7 Tausendtel reduziert. Bei Anwendung desselben Prismas etc. in einer Reihe von Beobachtungen kompensieren sich die Fehler, so daß berechnete u. gefundene Werte nur um 0–3 Zehntausendtel differieren.

Eine weitere Quelle für Fehler liegt in der relativen Reinheit der Substanzen. Bei der fraktionierten Destillation zur Reinigung der Körper bediente sich Vf. eines Apparates, mittels welchem vier Fraktionen getrennt wurden, ohne öffnen zu müssen, und geschah die Dest. fast stets im luftverdünnten Raum und trockener Atmosphäre. Ein weiterer Irrtum lag da vor, wo eine Korrektur der bei hoher Temperatur gefundenen Werte bei der Reduktion auf gewöhnliche Temperatur eintreten mußte. (Forts. folgt.) (Rec. trav. chim. Pays-Bas 13. 13–33.) WACHTER.

Edgar Buckingham, *Über einige Fluoreszenzerscheinungen*. Um zu prüfen, ob die Fluoreszenz gewisser Stoffe auf deren Ionen zurückzuführen sei, bediente sich der Vf. der Untersuchungsmethode von STOKES. Die Fluoreszenz von Eosinlsgg. wird durch Verdünnung mit W. vermehrt, durch Zusatz von starken Säuren, weniger durch schwache Säuren, vermindert. Da der Zusatz von W. die Dissociation vermehrt, der Zusatz von H-Ionen die Dissociation des als zweibasische Säure funktionierenden Eosins vermindert, so folgt, daß die negativen Ionen des Eosins dessen Fluoreszenz bewirken. Beobachtungen über den Einfluß von Basen u. von Neutralsalzen bestätigen dieses Ergebnis. Die Verss. mit Chininsalzen ergaben, daß die einwertigen Ionen derselben Ch.H schwach, daß die zweiwertigen Ionen dagegen Ch.H , weit stärker fluoreszieren, und daß letztere auch in den Salzen mit einem Äquivalent Säure enthalten sind. Die Halogenionen bewirken eine erhebliche Verminderung der Fluoreszenz des Chinins; die Ursache dieser Verminderung konnte nicht aufgeklärt werden. (Z. physik. Chem. 14. 129–48. Leipzig. Lab. v. OSTWALD.) BODLÄNDER.

H. Landolt, *Über die Bezeichnung des Drehungsvermögens aktiver Körper*. Es hat sich in der neueren Zeit die Sitte eingebürgert, den beobachteten Drehungswinkel einer Fl. nur mit α zu bezeichnen und das spezifische Drehungsvermögen, d. h. den Drehungswinkel, den die aktive Fl. zeigen mußte, wenn in 1 cm derselben 1 g wirksamer Substanz enthalten wäre, und die Dicke der durchstrahlten Schicht 1 cm betrüge, mit α_D . Besser ist es, die von BIOT vorgeschlagene Bezeichnungsweise beizubehalten u. den für mittleres gelbes Licht beobachteten Drehungswinkel mit α_D , das spezifische Drehungsvermögen aber mit $[\alpha]_D$ zu bezeichnen. Die Verwechslung beider Bezeichnungsweisen führt zu Mißverständnissen, wie sich bei der von LADENBURG (94. I. 870) angeführten Beobachtung von SCHIFF über das Drehungsvermögen des Coniins gezeigt hat. Nach einer Mitteilung von SCHIFF scheint in der That das spezifische Drehungsvermögen des Coniins von ihm zu $15,6^\circ$ bestimmt worden zu sein. SCHIFF's Präparat hat D^{15} . 0,873, das von LADENBURG D^{20} . 0,845; ein von WOLFFENSTEIN untersuchtes Coniin hat ebenso wie das von LADENBURG D^{19} . 0,8438, aber ein höheres spezifisches Drehungsvermögen, nämlich $[\alpha]_D^{19}$. $+19,5^\circ$. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 1362–64. 28/5.) BODLÄNDER.

Francis C. Phillips, *Untersuchungen über die chemischen Eigenschaften von Gasen*. (Z. anorg. Ch. 6. 213–28. u. 229–54. — C. 94. I. 852 u. 946.) ARENDT.

Francis C. Phillips, *Untersuchungen über die Oxydationserscheinungen und die chemischen Eigenschaften von Gasen* (Forts. von 94. I. 946). Acetylen wurde durch die Einw. von alkoh. Kalilauge auf Äthylendibromid dargestellt, und seine Rkk. in Lsgg. u. bei höheren Temperaturen wurden untersucht. Ammoniakalische Lsg. von

Kupferchlorür ist ein sehr empfindliches Mittel zum Nachweis von Acetylen, hält aber nicht die gesamte Menge des KW-stoffs zurück. Zudem unterliegt das Kupferacetylid sehr leicht der Oxydation durch den Luftsauerstoff, was besonders bei der Darstellung desselben behufs Regenerierung von Acetylen zu beachten ist. Ein empfindlicherer Nachweis ist durch Silbernitratlösung möglich; das Silberacetylid wird durch Sauerstoff nicht beeinflusst, u. das ist für den Nachweis des Acetylens in Ggw. von Sauerstoff wichtig. Kaliumpermanganat in konz. H_2SO_4 , Calciumhypobromit u. Osmiumsäure oxydieren schon in der Kälte Acetylen zu CO_2 . Jodlösung greift Acetylen nicht an. Platinchlorid ist gegen C_2H_2 indifferent, aus Goldchloridlsg. wird durch das Gas metallisches Gold von tief blauschwarzer Farbe sofort in der Kälte niedergeschlagen. *Alkylen* wurde aus Propylenbromid u. alkoh. Kali bereitet. Das Gas reagiert ähnlich wie Acetylen, der Nd. in ammoniakal. Kupferchlorürlsg. ist kanariengelb und in verd. HCl ll. und unterscheidet sich dadurch von dem roten Kupferacetylid. *Kohlenstoffoxysulfid* wurde nach KLASON (89. I. 93) aus Rhodankalium u. H_2SO_4 bereitet. Das Gas giebt alle Rkk. des H_2S und ist von diesem nur durch das Verhalten gegen gelbes Merkurioxyd zu unterscheiden; das in trockenem Zustande angewandte Merkurioxyd entfernt, ohne das Kohlenoxysulfid anzugreifen, den H_2S vollständig, und das Kohlenoxysulfid wird dann von ammonikal. Chlorkadmiumlösung unter Bildung von Schwefelkadmium absorbiert. *Methylhydrosulfid*, CH_3SH , wurde durch Erhitzung von Methylchlorid mit einer alkoh. Lsg. von Kaliumhydrosulfid, sowie aus methylschwefelsaurem Natrium und Kaliumhydrosulfid dargestellt. Das Methylhydrosulfid ist vor allen Gasen durch die Mannigfaltigkeit seiner Rkk. ausgezeichnet. Bemerkenswert ist seine Beständigkeit gegen Oxydationsmittel; selbst beim Durchleiten des Gases durch ein geschmolzenes Gemisch von Natriumcarbonat und Kaliumdichromat wird nicht die geringste Menge Sulfat gebildet. Da gelbes Quecksilberoxyd nur langsam u. unvollständig mit Methylhydrosulfid reagiert, kann es zur Abscheidung des H_2S aus einem Gemenge beider Gase benutzt werden. Aus den meisten Metallverb. des Methylhydrosulfids wird dasselbe durch H_2S verdrängt. Charakteristisch für das Methylhydrosulfid ist seine Rk. gegen Goldchloridlsg., in welcher es einen gelben Nd. hervorruft, der allmählich weiß wird und verschwindet, sowie die Rk. mit einer Lsg. von Arsenchlorür in verd. HCl , in welcher das Gas eine milchige Trübung und nachher Ausscheidung eines schweren, in W. unl. Öles hervorruft. *Methylsulfid* giebt keine unl. Metallverb. Gleich dem Hydrosulfid ist das Gas gegen oxydierende Substanzen sehr beständig, u. beide Verb. können hierdurch leicht vom Kohlenstoffoxysulfid getrennt werden. Zur Trennung des Methylsulfids vom Methylhydrosulfid leitet man das Gemisch beider in eine auf 100° erwärmte Lsg. von Palladiumchlorid und dampft ein, bis die monoklinen, schönen, orangefarbenen Krystalle der Methylsulfidverb. erscheinen; dann erhitzt man, wobei sich die Krystalle lösen, während die als zimmtfarbiges Pulver ausgefallene Methylhydrosulfidverb. unl. bleibt u. abfiltriert wird. Beim Eindampfen des Filtrats erhält man wieder die Krystalle der Methylsulfidverb. Auch die Unlöslichkeit des Methylsulfids in Ätznatron kann zur Trennung desselben von H_2S und Methylhydrosulfid dienen. Zum Nachweis kleiner Mengen *Sauerstoff* dient am besten die Rk. desselben mit einer Suspension von Manganoxydhydrat in W., die man durch Vermischen von Manganchlorür mit Natronlauge in einem Strome sauerstofffreien Gases darstellt. Um reinen *Stickstoff* zu gewinnen, schüttelt man Luft mit Pyrogallussäure und Ätznatron und leitet das Gas durch ein erhitztes Verbrennungsrohr, das zur Hälfte mit metallischem Kupfer, zur Hälfte mit Kupferoxyd gefüllt ist; letzteres entfernt den Wasserstoff, der im reduzierten Kupfer enthalten sein kann.

Um die Substitutionsprodukte, die bei der *Einwirkung von Chlor auf Methan* entstehen, zu untersuchen, leitete der Vf. natürliches Gas von Murraysville bei Pittsburgh, welches 95,40% Methan, 4,40% Stickstoff, 0,2% CO_2 und Spuren von Sauer-

stoff enthält, zusammen mit wechselnden Mengen Chlor durch ein mit Knochenkohle oder Bimstein beschicktes, mäßig erwärmtes Verbrennungsrohr, darauf durch Eisenvitriollag., durch ein in einer Kältemischung befindliches leeres Gefäß, durch Eiswasser, Kaliumhydrosulfidlag. und zuletzt durch Sublimatlag. Es bildeten sich immer nur Kohlenstofftetrachlorid u. Methylchlorid, Methylenchlorid und Chloroform dagegen höchstens in Spuren. Auch als das hierbei entstandene Methylenchlorid von neuem mit Chlor durch ein erhitztes Verbrennungsrohr geschickt wurde, wurde nur Kohlenstofftetrachlorid und kein Zwischenprodukt der Chlorierung gewonnen. Das Methylchlorid giebt mit Eiswasser kein krystallisiertes Hydrat, während das aus Methylalkohol bereitete Methylchlorid leicht ein solches liefert. Eine Verunreinigung mit anderen Chlorsubstitutionsprodd. war ausgeschlossen, und die Ursache des Unterschiedes gegen das Verhalten des aus Methylalkohol erhaltenen Gases, der früher dazu geführt hat, die beiden Verbb. für isomer anzusehen, konnte nicht aufgefunden werden. — Bei der Darst. von Äthylchlorid aus Äthylbromid und Brom in Ggw. von Eisendraht und anderen Bromüberträgern (Pd, Mg, Al) wurden befriedigende Resultate nicht erhalten. Die Darst. anderer Halogenverbb. der Alkyle und Olefine wird besprochen. (Wird fortgesetzt.) (Amer. Chem. J. 16. 340—65. Mai.)

BODLÄNDER.

W. Harnst, *Zur Dissociation des Wassers.* OSTWALD hat (93. I. 1002) die Dissociation des W. aus der elektromotorischen Kraft einer Kette Palladiumwasserstoff | Säure | Basis | Palladiumwasserstoff berechnet, dabei aber nur die Quelle der elektromotorischen Kraft in Betracht gezogen, die in der verschiedenen Konzentration der H-Ionen an beiden Polen liegt. Es wirken aber der hieraus entstehenden Gesamtkraft entgegen die Potenzialdifferenzen, die zwischen der Säure und dem an der Grenzfläche gegen die Basis gebildeten Salz, dessen Konzentration halb so groß ist, als die der Säure, sowie zwischen Salz und Basis bestehen. Unter Berücksichtigung auch dieser Potenzialdifferenzen berechnet sich die Dissociation des W. zu $0,8 \times 10^{-7}$, also nicht zu weit entfernt von den Werten von WILS (94. I. 313) u. von ARRHENIUS (93. II. 519). (Z. physik. Chem. 14. 155—56. 22/5.)

BODLÄNDER.

O. Lehmann, *Über Sedimentation und Farbstoffabsorption.* Der Vf. beschreibt mikroskopische Beobachtungen über das Verhalten von Suspensionen chinesischer Tusche gegen Zusätze löslicher Körper, sowie über das Verhalten mancher den Suspensionen nahestehender Legg. von Farbstoffen. (Z. physik. Chem. 14. 157—60. 22/5. Karlsruhe.)

BODLÄNDER.

H. Le Chatelier, *Allgemeines Löslichkeitsgesetz der normalen Körper.* Vf. macht die Voraussetzung, daß für Legg., bei denen s (Zahl der Moleküle des gelösten festen Stoffes dividiert durch die Gesamtzahl) kleiner als 0,2 ist, die RAOULT'sche Gleichung:

$$\frac{f}{F} = s$$

gelte, worin f die Dampfspannung des gelösten Körpers in der Legg., F diejenige im freien geschmolzenen Zustande bedeutet, und für Legg., bei denen s größer als 0,8 ist, entsprechend:

$$\frac{p}{P} = 1 - s$$

gelte, worin p und P die entsprechenden Dampfspannungen für das Lösungsmittel bedeuten. Dann läßt sich durch Anwendung der bekannten thermodynamischen Sätze sofort die Relation:

$$0,002 \frac{ds}{s} + L \frac{dT}{T^2} = v$$

erschließen, worin L die Lösungswärme u. T die absolute Temperatur bedeutet; diese Gleichung gilt also für das Konzentrationsintervall 0—0,2 u. 0,8—1,0, d. h. für sehr konzentrierte u. ziemlich verd. Lsgg. Nimmt man L als unabhängig von der Temperatur u. gleich der Schmelzwärme an, so wird die Gleichung einfach integrabel:

$$0,002 \log. \text{ nat. } s - \frac{L}{T} + \frac{L}{T_0} = 0,$$

wenn T_0 die Schmelztemperatur bedeutet. Diese Gleichung enthält nichts dem Lösungsmittel Eigentümliches, und es würde daraus folgern, daß die Löslichkeitskurve bei normalen Körpern unabhängig von der Natur des Lösungsmittels ist; allein die Voraussetzung der Konstanz von L ist nicht hinreichend erfüllt. (C. r. 118. 638 bis 641 [12/3.*])

NERNST.

Nils Strindberg, *Über die Änderung der Leitfähigkeit einer Lösung durch Zusatz von kleinen Mengen eines Nichtleiters*. Durch die Unters. von HOLLAND (93. II. 964) wird die von ARRHENIUS (92. II. 27) gegebene Formel:

$$l = l_0 \left(1 - \frac{\alpha x}{2}\right)^2,$$

worin l_0 die Leitfähigkeit vor, l die Leitfähigkeit nach dem Zusatz von x Volumprozenten des Nichtleiters bedeutet, u. α eine Konstante ist, bestätigt. Indessen findet HOLLAND für α Werte, die um 30% höher sind, als die von ARRHENIUS ermittelten. Der Vf. hat die Leitfähigkeit von NaCl- und CuCl₂-Lsgg. vor und nach Zusatz von 7,6 u. 15,2% Aceton u. Äthylalkohol bestimmt u. findet die Zahlen von ARRHENIUS bestätigt. (Z. physik. Chem. 14. 161—62. 22/5. Stockholm.)

BODLÄNDER.

Emil Nickel, *Über graphochemisches Rechnen. Teil VIII. Zur Graphochemie der stickstoffhaltigen Verbindungen der Formel C_nH_mN_p*. Dasselbe Verf., welches der Vf. auf die Verbb. der Formel C_nH_mO_p angewendet hat (93. I. 246), benutzt er, um den Zusammenhang zwischen der atomistischen und der prozentischen Zus. der von THIELE untersuchten Verbb. der allgemeinen Formel C_nH_mN_p zur Anschauung zu bringen und eine Reihe von Rkk. der entsprechenden Verbb. klar zu legen. (Z. physik. Chem. 14. 93—104. Berlin.)

BODLÄNDER.

Philippe A. Guye, *Über die Formel von Herrn van der Waals log p_c —*

$\log p = f \frac{T_0}{T} - f$. VAN DER WAALS hat die Abhängigkeit der Dampfdrucke von der Temperatur durch die angegebene Formel auszudrücken versucht; es bedeuten in dieser Formel T_0 die absolute kritische Temperatur, p_c den kritischen Druck, p den Dampfdruck bei der absoluten Temperatur T und f eine Konstante. Die zahlreichen Bestimmungen von Dampfdruckkurven, die aus der neueren Zeit vorliegen, veranlaßten den Vf., eine erneute Prüfung dieser Formel vorzunehmen. Es stellte sich dabei heraus, daß die Fl., die nach der Auffassung von RAMSAY u. SHIELDS (93. II. 708) komplexe Moleküle haben, getrennt betrachtet werden müssen von den Körpern, deren Moleküle im flüssigen Zustande einfach sind. Die Körper der letzteren Art zeigten Werte der Konstanten f , die unregelmäßige und nicht sehr große Schwankungen um einen Mittelwert aufwiesen. So schwanken z. B. beim Bz. die Werte zwischen 2,827 und 2,976, beim Tetrachlorkohlenstoff zwischen 2,753 u. 3,022. Die Mittelwerte der verglichenen Verbb. mit einfachen Flüssigkeitsmolekülen variieren von 2,81 beim Tetrachlorkohlenstoff bis 3,26 beim Essigsäureäthyläther mit einer Mittelzahl 3,06. Zur Vergleichung kamen Bzl., Chlf., Kohlenstofftetrachlorid, Äthyläther, Methylformiat, Äthylacetat, Fluorbenzol, Zinntetrachlorid, Äthylformiat, Propylformiat, Methylacetat, Propylacetat, Methylpropionat, Äthylpropionat, Methylisobutytrat und Methylbutyrat. — Die Abweichungen der Einzelwerte von f von einander er-

kären sich vielleicht durch die Ungenauigkeit der für die kritischen Daten vorliegenden Angaben; für den Äthyläther ergibt sich z. B. aus den Angaben von BATTALLI der Wert 2,877, aus den Angaben von RAMSAY und YOUNG der Wert 3,080. Die Dampfdrucke bei niederen Temperaturen führen, weil bei ihrer Feststellung die ungenaue statische Methode angewandt wurde, zu größeren Abweichungen der Werte für f von den Mittelwerten als die Dampfdrucke bei höheren Temperaturen.

Bei den Fll., deren Moleküle wahrscheinlich polymerisiert sind, hat f keine unregelmäßig um den Mittelwert schwankenden Werte, sondern zeigt eine beständige Abnahme bei steigender Temperatur, beim Äthylalkohol z. B. von 4,024 bei 0° bis 3,576 bei 230°. Die Zahlen für f sind bei allen diesen Fll. größer als 3,07. Die kleinsten Werte sind für Methylalkohol 3,557, Äthylalkohol 3,576. Propylalkohol 3,494, Essigsäure 3,385 u. W. 3,202 oder 3,029, je nachdem man die Verss. von CALLETET und COLARDEAU oder diejenigen von BATTALLI der Berechnung zu Grunde legt. (Arch. sc. phys. Genève [3.] 31. 463—80. Genf.)

BODLÄNDER.

J. E. Trevor und F. L. Kortright, *Reaktionsgeschwindigkeit und Siedepunkt*. Bei der Invertierung von Rohrzucker wird die Zahl der gelösten Moleküle vermehrt, weil ein Molekül Rohrzucker je ein Molekül Dextrose und Lävulose gibt. Der Fortgang der Inversion läßt sich demgemäß auch durch Bestimmung der Siedepunkterhöhung nach verschiedenen langen Invertierungszeiten bestimmen, und dies haben die Vf. an der Inversion des Rohrzuckers durch Bernsteinsäure mit gutem Erfolge durchgeführt. (Z. physik. Chem. 14. 149—50. Cornell-Univ.)

BODLÄNDER.

G. Carrara und I. Zoppellari, *Reaktionsgeschwindigkeit in nicht homogenen Systemen. Zersetzung des Sulfurylchlorids*. (Gaz. chim. ital. 24. I. 364—70. — C. 94. I. 992.)

ARENDT.

Ad. Claus, 138. *Über Stereoisomerie und die sogenannte stereochemische Isomerie*. Der Streit hinsichtlich der HANTZSCH-V. MEYER'schen Theorie der sogenannten Stereochemie des Stickstoffes beschränkt sich in seiner wissenschaftlichen Bedeutung nicht auf die Frage nach der Natur und den Isomerieverhältnissen der Oxime u. auf das Gebiet stereochemischer Betrachtungen, sondern greift in die wichtigste Grundlage der heutigen chemischen Begriffe und Anschauungen ein.

Wie Vf. gegen die Hypothese, „daß chemisch verschiedene Isomere doch zugleich auch strukturidentisch sein könnten“, Stellung nahm, so unterzieht derselbe heute den Aufsatz von VIKTOR MEYER: „Grundzüge der Stereochemie“ (94. I. 540. 569), einer eingehenden Kritik, wobei ein historischer Rückblick über die Entwicklung der Theorie gegeben wird.

Da in der letzten Abhandlung (94. I. 540. 569) die früher von AUWERS und V. MEYER vertretene Grundlage ihrer stereochemischen Theorie, wonach chemische Isomerie die unbedingte Voraussetzung von stereochemischer Isomerie sein sollte, nicht mehr erwähnt ist, schließt Vf., daß diese Hypothese von V. MEYER aufgegeben, und daher die Streitfrage, ob chemische Verschiedenheit und Strukturgleichheit mit einander vereinbar seien, zu Gunsten des Vfs. entschieden ist.

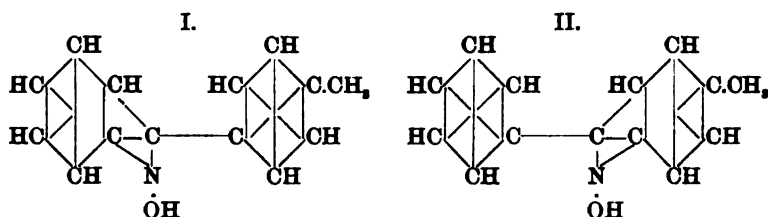
Nimmt man an, daß die Verschiedenheit der isomeren Benziloxime allein durch die räumliche Beziehung des OH-Restes bedingt sei, so sollte doch in den Salzen u. Estern derselben für den ONa-, OK- oder OCH₃-Rest dieselbe Möglichkeit zweier räumlichen Beziehungen natürlich mit korrespondierender Verschiedenheit der Eigenschaften geblieben sein, was sich aber nicht zeigt. So wird aus dem isomeren Oxim mit dem höheren Schmelzpunkt ein Ester erhalten, welcher niedriger schmilzt als jener aus dem Oxim mit niedrigerem F. gewonnene.

Hinsichtlich der Isomeriebeziehungen der Aldoxime läßt sich gegen die Zurückführung derselben auf Stereoisomerie nichts Entscheidendes einwenden, solange sich

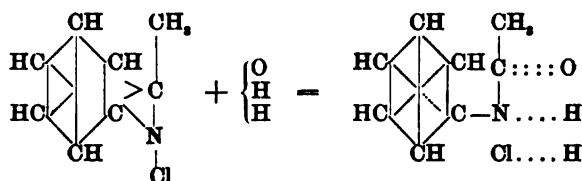
die Ansicht vertreten läßt, daß die Fähigkeit, unter Wasserabspaltung in Nitril überzugehen, beiden in verschiedenem Grade zukomme.

Anders verhält es sich bei den Oximen der asymmetrischen aromatischen Ketone, deren beide isomeren Modifikationen sich nicht nur physikalisch und durch den verschiedenen Grad der Reaktionsfähigkeit unterscheiden, sondern auch in ausgesprochen chemischem Sinne verschieden sich verhalten. Sie werden durch dieselben Reagenzien in strukturisomere Säureamide umgewandelt, z. B. lagert sich von den beiden Oximformen des p-Tolylphenylketons (I., resp. II.) die Form I. in p-Toluylanilid und die Form II. in Benzoyl-p-toluid um.

Es liegen in diesen Oximmodifikationen schon selbst strukturisomere Verbb. vor, wobei ein Bindungsaustausch zwischen dem betreffenden aromatischen Kern und dem Oximrest anzunehmen ist.



Diese Auffassung erklärt zugleich die Thatsache, daß die Oxime der gemischten fettaromatischen Ketone trotz ihrer asymmetrischen Struktur nur in einer Modifikation existieren und daher bei der Umlagerung nur das ihnen entsprechende Fettsäureanilid entstehen lassen. Ferner erscheint die BECKMANN'sche Umlagerung nach dieser Auffassung nicht mehr so auffallend, indem sich dieselbe z. B. für das Oxim des Methylphenylketons, resp. für das entsprechende Chlorid nach folgendem Umsetzungsschema darstellt:



Hierbei lassen die geringe Neigung des Stickstoffes, sich mit Hydroxyl zu verbinden, und das Bestreben des Benzolkerns, wieder die volle Zentralbindung zu erhalten, das Molekül W. nicht als Wasserstoff u. Hydroxyl, sondern als zwei Wasserstoffatome und Sauerstoff zur Wirkung kommen. Für diese Klasse von isomeren Ketoximen erscheint demnach die Annahme von Stereoisomerie ausgeschlossen, und büßt hierdurch die Stereochemie des Stickstoffes Aussicht auf eine allgemeine Bedeutung ein.

Hinsichtlich der Anhydridbildung zweibasischer Säuren macht Vf. auf die von A. von BAEYER festgestellte Thatsache aufmerksam, daß auch von den stereoisomeren Hydrophtalsäuren, sowohl von den cis-, wie von den trans-Formen die entsprechenden (stereo?) isomeren Anhydride existieren, wodurch die Behauptung V. MEYER's, es ließe sich die Erscheinung, daß Anhydride nur aus zweibasischen Säuren mit der Gruppe $\begin{array}{c} \text{C}-\text{COOH} \\ \text{O}-\text{COOH} \end{array}$ oder $\text{C} < \begin{array}{c} \text{C}-\text{COOH} \\ \text{C}-\text{COOH} \end{array}$ entstehen, nur durch räumliche Betrachtungen und durch besonders günstige Spannungsverhältnisse erklären, problematisch erscheint. (Sep. J. pr. Chem. [2.] 49. 445—65. [April.] Freiburg i. B. Chem. Univ.-Lab.; Sep. v. Vf.)

WACHTER.

A. Combes, *Einige Punkte der Stereochemie*. Vf. beantwortet die Angriffe von BOUVEAULT (94. I. 991). (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] 11. 436—39. 20/5.) SACHSSE.

C. H. Darling, *Einwirkung von Chlor in Gegenwart von Schwefelsäure*. In Ggw. von H_2SO_4 werden von Chlor bei 50—150° nicht angegriffen: Mono- u. Dinitrobenzol, Anilin, Methylanilin, Zimmtsäure, Benzoesäure, Phenol, Zink und Antimon. Durch Brom werden nicht angegriffen: Zimmtsäure, Benzoesäure u. Phtalsäure. Quecksilber wird von Chlor in der Kälte wenig, von Jod erst beim K. der H_2SO_4 angegriffen. Gelber Phosphor wird in der Kälte sehr stark chloriert, amorpher Phosphor wird kaum angegriffen. (Chem. News 69. 232. 18/5.)
BODLÄNDER.

Delannoy, *Zahl der möglichen Isomeren bei Kohlenstoffverbindungen*. Das Problem wird in folgender Weise gestellt: Gegeben sind n mit vier symmetrisch gebogenen Haken versehene Kugeln; wieviel Kombinationen sind herstellbar, wenn jede Kugel mindestens mit einer zweiten, höchstens mit vieren verknüpft wird? Die Rechnungen gestatten keinen kürzeren Auszug; sie bestätigen im wesentlichen die bereits 1875 von BAYLEY (Berl. Ber. 8. 1056) mitgeteilten Resultate. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] 11. 239—48.)
NERNST.

R. W. Wood, *Die Affinitätskonstanten schwacher Säuren und die Hydrolyse von Salzen*. Der Vf. hat früher gezeigt, daß die invertierende Wirkung von Diastase auf Stärke sehr erheblich durch Ggw. von Wasserstoffionen, in minder starkem Grade durch Hydroxylionen beeinflusst wird. Wegen der ungenügenden Temperaturkonstanz in den früheren Verss. (94. I. 265) konnten genaue Zahlen nicht erhalten werden. Der Vf. hat für neuere Verss. einen Apparat konstruiert, durch welchen eine größere Temperaturkonstanz gesichert wurde. Bei Zusatz von Säuren zu Diastase u. Stärke stieg die Inversionsgeschwindigkeit, bis die Lsg. $\frac{6}{40\,000}$ normal war. Dies gilt für alle Säuren, für starke und schwache und rührt nach der Ansicht des Vfs. wahrscheinlich von einer schwach alkal. Rk. der Stärke her. Über den Neutralisationspunkt hinaus wirkten die Säuren verschieden stark hemmend. Nach Abzug der für die Neutralisation erfordernten Menge von Salzsäure üben vier Äquivalente derselben dieselbe verzögernde Wirkung, wie sechs Äquivalente Ätznatron. Unter der Annahme, daß die Säuren proportional der Menge freier H-Ionen wirken, berechnete der Vf. die Dissociationskonstanten organischer Säuren. Für Essigsäure ergab sich dieselbe aus drei Verss. übereinstimmend zu 0,000014, während OSTWALD aus dem Leitungsvermögen 0,000018 gefunden hatte. Für Ameisen-, Isobutter-, Butter- und Propionsäure wurden die Zahlen 0,025, 0,0008, 0,00071 und 0,0006 erhalten. Salze schwacher Säuren werden in undissoziierte Säuren und dissoziiertes Alkali gespalten. Durch Vergleichung der verzögernden Wirkung dieser Salze mit der von freien Alkalien wurde angenähert der Grad der hydrolytischen Spaltung berechnet, und in Übereinstimmung mit auf anderem Wege gewonnenen Resultaten wurde gefunden, daß die Salze schwächerer Säuren mehr hydrolysiert sind, als die von stärkeren Säuren. Auch Verss. über den Einfluss von Salzen auf die hemmende Wirkung der Säuren bestätigten das theoretische Postulat, daß die Dissociation der Säuren durch die Ggw. von gleichionigen Salzen vermindert wird. (Die Dissociation des Wassers ist vom Vf. nicht in Betracht gezogen worden. D. Ref.) (Amer. Chem. J. 16. 313—25. Mai. Chicago.)
BODLÄNDER.

J. H. Kastle, *Die Farbe von Salzen in Lösung*. Gegen die Annahme, daß die Farben von Salzlsgg. hauptsächlich auf Farben der Ionen zurückzuführen seien, spricht der Umstand, daß verschiedene Kupfersalze in Lsgg., verschiedene, blaue, blaugüne oder grüne Farben besitzen, ohne daß dies auf Mischung etwa von blauen Ca-Ionen mit grünen undissoziierten Molekülen zurückgeführt werden könnte, weil

die wasserfreien Salze farblos sind. Ferner spricht gegen diese von OSTWALD aufgestellte Hypothese auch das Resultat der Verss. von VERNON (92. II. 222), daß die Farben der in Lsg. befindlichen Eisensalze bei der Verdünnung heller werden. Wäre die Farbe nur durch die Ferriionen bedingt, so müßte bei der Verdünnung mit der Zahl der dissociierten Ionen auch die durch die Gewichtseinheit Salz bewirkte Farbe zunehmen. Auch die Hydrattheorie kann über die Farbenänderungen bei der Verdünnung von Salzlsgg. keinen befriedigenden Aufschluß geben. Der Vf. nimmt an, daß die Ionen farblos sind, daß aber in allen Metallsalzlsgg. hydrolytische Dissociation stattfindet, und daß die Hydroxyde kolloidal gelöst bleiben und je nach der Verdünnung verschiedene Hydrate bilden. Die Hydrate der kolloidal gelösten Hydroxyde haben verschiedene Färbungen. Für diese Annahme spricht die saure Rk. der meisten Metallsalzlsgg., die lebhaftere Farbe der Metallsalze schwacher Säuren, das Verschwinden der Farbe von Legg. von Ferrisalzen durch Zusatz eines Überschusses starker Säure, sowie die Änderungen der Farbe beim Erwärmen. (Amer. Chem. J. 16. 326—40. Mai. Lexington.)

BODLÄNDER.

Ernst Cohen, *Die Bestimmung von Umwandlungspunkten auf elektrischem Wege und die elektromotorische Kraft bei chemischer Zersetzung*. Bekanntlich besteht beim Umwandlungspunkt höherer Hydrate in niedrigere oder bei ähnlichen umkehrbaren Umwandlungen ein Schnittpunkt der Löslichkeitskurven, indem das bei höherer Temperatur stabilere Salz unterhalb des Umwandlungspunktes eine größere Löslichkeit besitzt, als das bei der niedrigeren Temperatur stabilere Salz. Diese Löslichkeitsunterschiede lassen sich durch Konzentrationsketten nachweisen. Taucht man z. B. in eine mit dem Hydrat $\text{ZnSO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$ gesättigte, unter den Umwandlungspunkt unterkühlte Lsg. einen Zinkstab und verbindet mit diesem einen anderen Zinkstab, der in eine gesättigte Lsg. des Hydrates $\text{ZnSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$ taucht, so wird so lange ein Strom auftreten, bis die Konzentration der mit dem Hydrat $\text{ZnSO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$ gesättigten Lsg. gleich der der Lsg. des Hydrates mit $7\text{H}_2\text{O}$ ist. Dies ist erst der Fall, wenn beide Legg. die Temperatur des Umwandlungspunktes erreicht haben, und durch Messung des Stromes bei Temperaturerhöhung kann man den Umwandlungspunkt bestimmen, da bei diesem der Strom gleich Null wird und bei weiterer Erhöhung der Temperatur sich umkehrt.

Bei den Verss. mit Systemen, in denen das Kationmetall im freien Zustande amalgamierbar ist u. ohne Hervorrufung von Polarisationsströmen angewandt werden kann, wurde das amalgamierte Metall als positive und negative Elektrode benutzt, wobei darauf geachtet wurde, daß die beiden Elektroden keinen Heterogenitätsstrom gaben. So wurde z. B. Zink bei der Unters. der Umwandlung des Zinkvitriols angewandt. In anderen Fällen wurden Ketten mit beweglichem Anion angewandt, z. B. bei Unters. der Umwandlung des Glaubersalzes Quecksilberelektroden, die mit Merkursulfat überschichtet waren. Die Stromrichtung und die Intensitätsänderungen wurden mit Hilfe eines astatischen Spiegelgalvanometers bestimmt.

Für das *Natriumsulfat* ergab sich sehr scharf 32,8 als Umwandlungstemperatur. Die Umwandlung des *Kadmiumchlorids*, $\text{CdCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, in das Hydrat $\text{CdCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$, fand bei 35,8—36,1° statt. Als aber dann der Thermostat etwa 1° abgekühlt und wieder erwärmt wurde, sank die Temperatur, bei der die Umkehr des Stromes eintritt, auf 34,9° und bei weiteren Wiederholungen des Versuches successive auf 34,6°, 34,2° und 34,05°. Vf. glaubt, daß letztere Temperatur den wirklichen Umwandlungspunkt darstellt, und daß die Ursache der scheinbaren Änderung des Umwandlungspunktes in dem Unterschiede der Geschwindigkeiten zu suchen sei, mit welcher die beiden Hydrate gesättigte Legg. bilden. Dilatometrisch wurde die Umwandlungstemperatur zu 33,0—33,72° bestimmt. Der Umwandlungspunkt des *Zinksulfats* aus dem Hexa- in das Heptahydrat ergab sich dilatometrisch und galvanometrisch nach

der ersten Erwärmung zu hoch, nämlich 41,72, resp. 42,10°, nach der zweiten Erwärmung dagegen dilatometrisch zwischen 38,2 und 39,1° und galvanometrisch 38°. Die Bildung von *Astrakanit* aus Natriumsulfat und Magnesiumsulfat führte bei der ersten Einstellung zu einem Nullpunkt 20,3°, der sich bei Wiederholung der Einstellung erhöhte, bis er auf 20,7—20,9° stieg. Dilatometrisch haben VAN'T HOFF u. VAN DEVENTER 20,6—21,6°, aus der Dampfspannung 21,4°, und aus der Löslichkeit hat ROOZEBOOM 22° als Umwandlungspunkt erhalten. Die *doppelte Zersetzung von Bittersalz mit Kochsalz*, die nach VAN'T HOFF und VAN DEVENTER bei 31° sich unter Bildung von *Astrakanit* umsetzen, gab dem Vf. bei Temperaturerhöhung eine Vermehrung des Konzentrationsstromes, also keine bestimmbare Umwandlungstemperatur. Die Umwandlung polymorpher Körper in andere Modifikationen wurde nicht untersucht.

Mit Hilfe des Kompensationsverfahrens bestimmte der Vf. die *elektromotorische Kraft des durch Umwandlung von wasserfreiem Natriumsulfat in Glaubersalz gebildeten Elementes*. Die elektromotorische Kraft nimmt bei Temperaturerhöhungen von 28,3° bis 32,4° von 37,5 Millivolts bis auf Null ab, und bei weiterer Temperatursteigerung tritt Polwechsel ein. Um quantitativ die „Gleichung des Umwandlungspunktes“ $\frac{dE}{dT} = -\frac{W}{T}$ zu prüfen, in welcher E die elektromotorische Kraft, T die absolute Temperatur und W die Wärmetönung der Rk. bedeutet, bestimmte der Vf. die latente Schmelzwärme des Glaubersalzes kalorimetrisch aus der Differenz der Lösungswärme des geschmolzenen und des festen Salzes. Es wurden die Werte —2104 und —18703 und somit als latente Schmelzwärme —16509 Cal. gefunden. Die Bestimmung der Dampftension der Legg. des Umwandlungselementes bestätigte den Wert der Schmelzwärme. Die gefundenen Werte von $-\frac{dE}{dT}$ waren etwa achtmal so groß, als die vom Vf. aus der Wärmetönung berechneten. Die Ursache der Abweichung hat der Vf. noch nicht erkannt. (Z. physik. Chem. 14. 53—92. Amsterdam.)
BODLÄNDER.

Theodor Paul, Untersuchungen über fraktionierte Fällung. Versetzt man die Natriumsalze organischer Säuren mit wechselnden Mengen einer starken Säure, z. B. HCl, so wird eine bestimmte Menge der organischen Säure in den nicht dissociierten Zustand übergeführt und, wenn die Säure schwer löslich ist, ausgefällt. Die Menge der ausgefallten Säure läßt sich aus der Löslichkeit derselben, ihrer Dissociation und der Menge der HCl nach den Gesetzen der Löslichkeitsbeeinflussung und der Massenwirkung berechnen. Um diese Berechnung durchführen zu können, hat der Vf. die Löslichkeit folgender Säuren in W. von 25° bestimmt und hieraus, sowie aus den früher bestimmten Affinitätskonstanten der Säuren die Mengen der dissociierten und nicht dissociierten Anteile in der gesättigten Leg. berechnet. Es lösen 1000 ccm W. bei 25° folgende Mengen der Säuren in Gramm.

	g		g		g
Anissäure	0,2263	Cuminsäure	0,1519	m-Toluylsäure	0,9801
Benzoesäure	3,4260	m-Jodbenzoesäure	0,1163	o-Toluylsäure	1,1816
m-Brombenzoesäure	0,4023	o-Jodbenzoesäure	0,9518	p-Toluylsäure	0,3454
o-Brombenzoesäure	1,8564	m-Nitrobenzoesäure	3,4140	o-Chlorbenzoesäure	2,0868
p-Brombenzoesäure	0,0564	o-Nitrobenzoesäure	7,3795	β-Naphtoësäure	0,0580
α-Bromzimmtsäure	3,9325	p-Nitrobenzoesäure	0,2771	Zimmtsäure	0,4911
β-Bromzimmtsäure	0,5255	Salicylsäure	2,2614.		

Die Formeln werden entwickelt, aus denen sich berechnen läßt, wie viel Säure in Legg., die das Natriumsalz einer Säure oder die Natriumsalze zweier Säuren ent-

halten, durch HCl-Zusatz ausfällt; für den letzteren Fall wird auch berechnet, in welchem Verhältnis die Säuren im Nd. und in der Leg. gemischt sind, wenn sie zusammen ausfallen. Die für o-Jodbenzoesäure, Zimmtsäure, o- und p-Toluylsäure, m-Brombenzoesäure und Anissäure und Gemische derselben berechneten Zahlen werden mit den experimentell gefundenen verglichen, und ihre gute Übereinstimmung wird festgestellt. (Z. physik. Chem. 14. 105—23. Leipzig. Lab. v. OSTWALD.) BODL.

Ladislau Natanson, *Thermodynamische Deutung des Maxwell'schen Gesetzes*. Das MAXWELL'sche Gesetz über die Geschwindigkeiten der Moleküle eines Gases leitet der Vf. aus den thermodynamischen Sätzen von GIBBS über das chemische Gleichgewicht in Gemischen von Gasen ab. (Z. physik. Chem. 14. 151—54.) BODL.

G. Tammann, *Korrespondierende Lösungen*. Als korrespondierende Legg. sind solche bezeichnet worden, bei deren Mischung nach verschiedenen Verhältnissen nur solche Änderungen der physikalischen Konstanten eintreten, die sich aus der Mischungsregel berechnen lassen; vorausgesetzt ist, daß die gelösten Stoffe chemisch nicht mit einander reagieren. Als Legg., die hinsichtlich des Leitungsvermögens korrespondieren, sind von ARRHENIUS diejenigen erkannt worden, welche gleiche Mengen eines gemeinsamen Ions enthalten. Hinsichtlich der Wärmeausdehnung und der Dichten korrespondierende Legg. sind einander, aber nicht mit den isohydrischen Legg. identisch, wie BENDER gezeigt hat (87. 1189). Aus den früheren Überlegungen des Vfa. (93. II. 317 und 94. I. 988) ergibt sich, daß Korrespondenz hinsichtlich der Wärmeausdehnung und des Volums zwischen solchen Legg. besteht, deren Binnendrucke einander gleich sind. Der Vf. berechnet für Legg. von Chlornatrium u. Chlorkalium die Wärmeausdehnungen aus den Binnendrucken und vergleicht dieselben mit den von BENDER direkt beobachteten; die Übereinstimmung beider Reihen von Zahlen ist eine befriedigende. Es wurden ferner die Konzentrationen von Paaren von Legg. gleichen Binnendruckes von NaCl und KCl, NaCl und LiCl, NaCl u. NH_4Cl , NaCl und $\frac{1}{2}\text{BaCl}_2$, KCl u. $\frac{1}{2}\text{BaCl}_2$, aus den von KREMER bestimmten spezifischen Volumen der Leg. u. den von AMAGAT bestimmten Volumen des Wassers unter verschiedenen Temperaturen berechnet. Es zeigte sich, daß die Legg. gleicher Binnendrucke, sowohl mit denen hinsichtlich des Volums als mit den hinsichtlich der Wärmeausdehnung korrespondierenden zusammenfallen. Legg., die hinsichtlich der Wärmeausdehnung korrespondieren, erleiden also beim Vermischen keine Volumänderung. Bei den erwähnten Salzpaaren wird den Bedingungen der Isohydrie u. denen der Volumkorrespondenz nicht gleichzeitig genügt; nur bei Legg. von Kaliumcarbonat und Kaliumsulfat, sowie von Natriumcarbonat und Natriumsulfat läßt sich zeigen, daß äquimolekulare Konzentrationen gleiche Binnendrucke besitzen und isohydrisch sind. Experimentell hat der Vf. bewiesen, daß bei Mischung jener Legg. in äquimolekularen Konzentrationen keine Volumänderung stattfindet. (Z. physik. Chem. 14. 163—73. 22/5.) BODLÄNDER.

Ch. M. van Deventer und Ernst Cohen, *Über Salzbildung in alkoholischer Lösung*. Die kalorimetrische Unters. der Neutralisation von Salzsäure und Bromwasserstoffsäure durch Natriumhydroxyd oder Natriumäthylat in Legg. von wasserhaltigem Alkohol ergab, daß die Neutralisationswärme der HCl bei Anwendung von 100%igem A. 11,2 Cal. beträgt, mit dem Wassergehalt des A. bis auf ein Minimum von 9,05 bei 88%igem A. sinkt u. dann bis auf 13,74 Cal. bei 30%igem A. steigt. Ähnliches zeigte sich bei der Neutralisation durch HBr. Dagegen nahm die Neutralisationswärme der Essigsäure bei Wasserzusatz von 7,3 Cal. in 100%igem A. stetig bis auf 13,36 Cal. in 30%igem A. zu. Die Vff. nehmen an, daß die Legg. von Natrium in A. von auch nur geringem Wassergehalt, hauptsächlich Natriumhydroxyd und nur wenig Natriumäthylat enthalten. Dies geht aus einem Versuch hervor, in welchem 88%iger A. mit Natrium und Äthyljodid versetzt u. bei 30—40°

digert wurde; es fand sich nur eine geringe Menge nur durch den Geruch, nicht aber in Substanz nachweisbaren Äthyläthers, während sich viel Äthyläther hätte bilden müssen, wenn Natriumäthylat im 88%igem A. existenzfähig wäre. Es reagiert also Natriumhydroxyd mit den Säuren. Die an der Reaktion beteiligten Stoffe sind aber in dem 88%igem A. fast gar nicht elektrolytisch dissociiert, so daß die Wärmetönung der Rk. der undissociierten Moleküle gemessen wird; diese Neutralisationswärme ist im Falle von HCl und HBr kleiner für die nicht gespaltenen als für die gespaltenen Moleküle, und auch kleiner als diejenige der ungespaltenen Säure bei Neutralisation durch das Äthylat; dagegen ist letztere Wärme bei der Essigsäure am kleinsten. Eine genaue Bestimmung der Neutralisationswärmen war wegen der Notwendigkeit, an den gefundenen Zahlen viele Korrekturen anzubringen, nicht möglich. (Z. physik. Chem. 14. 124—28. Amsterdam.)

BODLÄNDER.

Anorganische Chemie.

S. Surawicz, *Zur Kenntnis der physikalischen Eigenschaften der wasserfreien und wasserhaltigen Verbindungen*. Vf. giebt eine Tabelle, in welcher ein großer Teil der bis jetzt bekannten wasserfreien mit den zugehörigen wasserhaltigen Verbb., teils künstlichen, teils natürlichen, mit Anführung des Krystallsystems verzeichnet ist. Dieselbe zeigt die auffallende Thatsache, daß die wasserfreien Verbb. einem Krystallsysteme entweder von höherer Symmetrie oder — was seltener der Fall ist — von gleicher Symmetrie, wie die Hydrate, angehören. Die Hydratisierung bedingt demnach i. A. eine Verminderung der krystallographischen Symmetrie, folglich auch eine wesentliche Veränderung der thermischen, optischen und anderer chemischer und physikalischer Eigenschaften. Die Verminderung des spez. Gewichts und die Vergrößerung des spez. Volums wird an einer Reihe von Salzen nachgewiesen. Bemerkenswert ist die gleiche Symmetrieveränderung, die einige wasserfreie isomorphe Krystallformen (NaCl , NaBr , NaJ , Al_2O_3 , Fe_2O_3) durch dieselbe Anzahl von Krystallwassermolekülen erfahren. Diese gleiche Veränderung deutet vielleicht auf einen innigeren Isomorphismus der wasserfreien Verbb. hin. Unter Umständen kann, wie erwähnt, die Addition von Krystallwasser die Symmetrie der wasserfreien Verbb. unverändert lassen; das ist z. B. der Fall bei Kaliumtellurbromid, Kaliumdisulfat, Rubidiumplatinnitrit, Thalliumdioxalat, Traubensäure, Ammonplatinammoniumnitrat, Natrium-Lithionsulfat, Kaliumwolframat, Thalliumpyrophosphat u. Cholsäure. Vielleicht lassen sich solche Fälle in der Weise erklären, daß die wasserhaltigen Verbb. in ihrer Struktur nicht immer identisch mit den wasserfreien sind, daß sie sich unter Umständen von isomeren, polymeren etc. Formen ableiten mögen. So kann man vielleicht auch einige direkte Abweichungen von obiger Gesetzmäßigkeit erklären. Zinkoxyd krystallisiert hexagonal, Zinkhydroxyd in Übereinstimmung mit dem oben angesprochenen Symmetriegesetze rhombisch; die Verb. $\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ dagegen regulär; es ist fraglich, ob letztere Verb., welche sich aus einer gesättigten Lsg. von Zinkhydroxyd in Natronlauge bildet, strukturidentisch mit der wasserärmeren ist. In völligem Widerspruch mit der angeführten Gesetzmäßigkeit stehen die Bromabkömmlinge des Anhydroecgonins u. des Natriumdisulfats. Die Widersprüche, die bei einigen Mineralien auftreten, sind teils ebenfalls auf Strukturverschiedenheiten, teils auch auf Beimengungen zurückzuführen, deren bedeutsamer Einfluß auf die Krystallisation längst bekannt ist. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 1306—16. 28/5. Dorpat.)

MEYER.

P. Villard, *Physikalische Eigenschaften des reinen Stickoxyduls*. Vf. hat das Gas in absolut reinem Zustande dargestellt u. hat dann dessen kritische Temperatur

u. kritischen Druck bestimmt. Als kritische Temperatur ergab sich $38,8^{\circ}$, als kritischer Druck 77,5 Atmosphären (vergl. 94. I. 814). (C. r. 118. 1096—99. [15/5.*])
SACHSE.

J. W. Brühl, *Notiz, betreffend Darstellung von freiem Hydroxylamin*. Auf die Äußerungen von LOBBY DE BRUYN (94. I. 948) hin bemerkt Vf., daß man das freie Hydroxylamin in kontinuierlichem Destillationsprozesse mittels des Vakuumfraktionierers des Vfs. (93. II. 1079) in Hunderten von Gramm erhalten kann. An den gemachten thatsächlichen Angaben hat Vf. nichts zu ändern. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 1347. 28/5. [April.] Heidelberg.)
WACHTER.

H. Biltz, *Über Phosphorperoxyd*. Leitet man trockenes Ammoniakgas über Phosphorperoxyd, so tritt unter starker Wärmeentwicklung Rk. ein. Es bildet sich eine zusammengeaunte, tief dunkelrotbraune Masse, welche die von SCHIFF entdeckte *Phosphaminsäure* enthält. Mit W. erhält man eine trübe Lsg., die sich nach einigem Stehen klärt; sie zeigt intensiv den Geruch nach Phosphor u. leuchtet beim Umschütteln im Dunkeln prächtig. Daneben treten Blasen von Phosphorwasserstoff auf, die beim Zerplatzen an der Luft mit grüner Flamme verbrennen. Die Menge des gebildeten gelben Phosphors betrug hierbei auf 10 g P_2O_5 bis 5 mg; er bildet sich erst beim Lösen des Reaktionsproduktes in W. Die roten Flocken, welche sich dabei ausscheiden, hielt SCHIFF für roten Phosphor. Diese Vermutung ist jedoch hinfällig, da die Substanz mit alkoholischem Kali beim Erwärmen oder mit wss. Kalilauge bei gewöhnlicher Temperatur Phosphorwasserstoff entwickelt; der Körper ist vielmehr identisch mit dem von LEVERRIER entdeckten Suboxyd P_2O_3 , welches bei langsamer Oxydation einer Lsg. von Phosphor in Phosphortrichlorid durch den Luftsauerstoff entsteht und auch von REINTZER und GOLDSCHMIDT aus Zink und Phosphoroxychlorid erhalten wurde. Dieses Suboxyd vereinigt sich mit NH_3 zu einer dunkelgefärbten Ammoniakverbindung, aus welcher die roten Flocken bestehen. Phosphor, Phosphorsäure und Phosphorwasserstoff sind die Zersetzungsprodukte von P_2O_3 , so daß das Verhalten des aus Phosphorperoxyd erhaltenen Reaktionsproduktes beim Eintragen in W. erklärt ist.

Die merkwürdige Bildung einer niedrigen Oxydationsstufe des Phosphors beruht nicht in einer Reduktion des Phosphorperoxyds durch NH_3 ; es müßte sonst Stickstoff entweichen, was nicht der Fall ist; auch entsteht der rote Körper, wenn Phosphorperoxyd für sich in irgend einem anderen beliebigen Gase auf $200-250^{\circ}$ erhitzt wird; sogar im Vakuum und merkwürdigerweise auch im Sauerstoffstrom geht derselbe Reduktionsprozeß vor sich. Am energischsten findet die Einw. statt beim Überleiten von Wasserdampf über Phosphorperoxyd. Die Zers. beim Erhitzen für sich läßt sich sehr instruktiv verfolgen, wenn man etwa 1 g Substanz im Reagensglas 5 Min. gelinde erhitzt. Zufuhr von Wärme ist in jedem Falle zur Bildung des Suboxyds erforderlich. Kühlt man das Rohr mit Phosphorperoxyd beim Überleiten von NH_3 in einer Eis-Kochsalzmischung, so entsteht ein absolut weißes Präparat der Phosphaminsäure u. ihres Ammoniumsalzes. Hiermit steht im Zusammenhang, daß beim langsamen Zerfließen oder beim Eintragen von P_2O_5 in viel W. keine Spur von Suboxyd oder Phosphor entsteht, während ein deutlicher Phosphorgeruch auftritt, wenn man wenig W. zu P_2O_5 tropfen läßt. Die Reaktionstemperatur ist in diesem Falle so hoch, daß die Umsetzung vor sich geht. Beim Erhitzen von P_2O_5 mit Anilin entsteht kein Suboxyd.

Vf. schreibt die Bildung von Phosphorsuboxyd den sauerstoffärmeren Beimengungen des Phosphorperoxyds, speziell einem Gehalte desselben an P_2O_3 zu. Reinigt man nämlich das käufliche P_2O_5 durch Sublimation über glühendem Platinschwamm im Sauerstoffstrom, so tritt die beschriebene Rk. nicht mehr ein. Auch giebt Phosphortrioxyd nach THORPE und TUTTON ganz ähnliche Reaktionen, wie das käufliche

Pentoxyl. Schwierig zu erklären ist nur, daß ein auf 230° längere Zeit erwärmtes Präparat von P_2O_5 , aus dem das bei 173° sd. Trioxyl also entfernt sein müßte, ebenfalls Suboxyl zu bilden im stande ist. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 1257—64. 28/5. [26/4.] Greifswald. Univ.-Lab.) MEYER.

J. W. Retgers, *Über das gelbe Arsen*. Vf. bespricht nachträglich eine von ihm bei seiner vorigen Arbeit über die Sublimationsprodukte des Arsens übersehene Abhandlung von A. SCHULLER, welcher das sogen. gelbe Arsen durch Destillation im Vakuum erhielt. Daß SCHULLER's Präparat wirklich als eine besondere Modifikation aufzufassen ist, ist nach den sorgfältigen Unters. des genannten Forschers wahrscheinlich. Die Identität dieses Körpers mit dem von BETTENDORF durch Sublimation von Arsen im Wasserstoffstrom erhaltenen ist jedoch mehr als zweifelhaft. Letzterer ist vermutlich ein brauner bis gelbbrauner fester Arsenwasserstoff AsH . Ob SCHULLER's gelbes Sublimat fest oder flüssig war, war nicht zu entscheiden. Man kennt bis jetzt flüssiges (geschmolzenes) Arsen überhaupt noch nicht. Mit Annahme der gelben Arsenmodifikation ist die Analogie zwischen Phosphor und Arsen eine vollständige.

Phosphor: a. farblose reguläre Modifikation,

b. hellrote (vermutlich reguläre) Modifikation,

c. dunkelrote bis undurchsichtig hexagonale Modifikation (sog. metallischer Phosphor).

Arsen: a. gelbes Arsen SCHULLER's,

b. schwarze (vermutlich reguläre) Modifikation,

c. silberweiße hexagonale Modifikation.

(Z. Anorg. Ch. 6. 317—20. 17/5. [14/4.])

MEYER.

Em. Schöne, *Zur Frage über das atmosphärische Wasserstoffhyperoxyd*. Vf. hält gegenüber ILOSVAY VON NAGY ILOVA (vgl. 94. I. 853) seine früher (vgl. 94. I. 312 u. 316) ausgesprochenen Meinungen aufrecht u. giebt nur zu, daß nicht das Wasserstoffsperoxyd allein, sondern auch die dieser Verb. analogen Hyperoxyde organischer Radikale die umstrittenen Rkk. hervorrufen können. Keinesfalls sei Säckstoffsperoxyd oder salpetrige Säure bei der Rk. beteiligt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 1233—35. 28/5. [20/4.] Petrowakoje Rasumowskoje bei Moskau.) FROMM.

H. Arctowski, *Über einige Eigenschaften des Schwefelkohlenstoffs*. Erhitzt man Quecksilberchlorid mit Schwefelkohlenstoff im geschlossenen Rohr auf 130°, so ist eine chemische Einw. nicht zu bemerken. Die festen Stückchen des Salzes wandeln sich aber in feine, sehr lange Nadeln um, welche die charakteristische Form des sublimierten Quecksilberchlorids zeigen. Diese Beobachtung gab Veranlassung, die Löslichkeit einiger Salze in CS_2 zu untersuchen. 100 Teile der gesättigten Lsg. von $HgCl_2$ enthalten bei 8° 0,03, von $HgBr_2$ 0,122, von HgJ_2 0,238 g Salz. Hg_2Cl_2 löst sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht merklich, Hg_2J_2 in sehr geringer Menge. KCl , KBr , KJ , KNO_3 , K_2SO_4 , $KSbO_3$ sind absolut unl. Dasselbe gilt von Na_2CO_3 , N_4PO_4 , NH_4Cl , $(NH_4)_2SO_4$, $(NH_4)_2CO_3$, $AgNO_3$, AgJ , $MgCl_2$, $MgSO_4$, CdJ_2 , $SnCl_2$, $PbCl_2$, PbJ_2 , Cu_2J_2 , $ZnCl_2$, Cr_2Cl_6 . Während Fe_2Cl_6 ein wenig l. ist, ist Al_2Cl_6 so gut wie unl. $HgNO_2$ l. sich in kochendem CS_2 sehr beträchtlich, $Pb(NO_2)_2$ l. sich etwas in der Wärme.

Die Reinigung des Schwefelkohlenstoffs geschieht am besten nach der Methode von SMOT: Man schüttelt geringe Quantitäten mit viel Quecksilber in einer halb gefüllten Flasche tüchtig durch und unterwirft die Fl. nach dem Dekantieren einer langsamen Dest. Das gereinigte Präparat siedet bei 46,27°, K_{156} . Es ist außerordentlich empfindlich gegen die Einw. der Sonnenstrahlen, sowie gegen feuchte Luft und eine wenn auch nur schwache Steigerung der Temperatur. Der Beginn der Zers. scheint in einer teilweisen Polymerisation zu bestehen, die von Schwefelaus-

scheidung begleitet ist. Die entstehenden Produkte verleihen dem Schwefelkohlenstoff seinen üblen Geruch und erhöhen seinen Siedepunkt. (Z. anorg. Ch. 6. 255—59. 17/5. [12/2.] Lüttich. Inst. de chimie générale.) MEYER.

H. L. Wells und S. L. Penfield, *Über Thalliumtrijodid und seine Beziehung zu den Trijodiden der Alkalimetalle*. Thalliumtrijodid ist, wie die kristallographische Unters. gezeigt hat, isomorph mit Rubidium- und mit Cäsiumtrijodid. Da nun Cäsiumtrihalogenide, wie früher nachgewiesen wurde, die Struktur von Additionsprodd. CaX_2 haben, so wird auch für das Thalliumtrijodid die Formel Tl_2J_3 , wahrscheinlich. NICKLES hat letzteres Salz durch Verdampfen einer äther. Lsg. von Thalliodid und Jod in nicht ganz reinem Zustande dargestellt. Benutzt man A. als Lösungsmittel, so erhält man ganz reine Krystalle von schwarzer Farbe u. prächtigem Glanze. Ein Thalliumpentajodid, analog dem Cäsiumpentajodid, konnte nicht erhalten werden.

Die hier wie auch sonst zum Ausdruck kommende nahe Beziehung des Thalliums zu den Alkalimetallen legt die Frage nahe, ob ersteres vielleicht aus zwei elementaren Alkalimetallen besteht, zumal sich in MENDELEJEFF's Tabelle in der Gruppe der Alkalimetalle zwei Lücken befinden, entsprechend Atomgewichten von 170 u. 220 ($\text{Tl} = 204$). Die experimentelle Prüfung dieser Frage lieferte allerdings keine Anhaltspunkte dafür. Etwa 200 g Thallium wurden in das Nitrat verwandelt u. dieses fraktioniert umkrystallisiert, bis etwa $\frac{1}{100}$ des Salzes als wiederholt umkrystallisierter Teil zurückblieb, und ein weiteres $\frac{1}{100}$ in einer schließlichen Mutterlauge enthalten war. Sowohl aus der krystallisierten, wie aus der gel. Fraktion wurde Thallochlorid dargestellt und das Atomgewicht durch Chlorbestimmung ermittelt. In beiden Fällen wurde der Wert 204,5 erhalten. (Z. anorg. Ch. 6. 312—16. 17/5. [9/3.] New-Haven. Conn. Sheffield Scientific School.) MEYER.

Charles Lepierre, *Atomgewicht des Thalliums*. Vf. macht einige Bemerkungen gegen F. W. CLARKE, der als Berichterstatter des Ausschusses für die Atomgewichte der amerikanischen chemischen Gesellschaft aus den vom Vf. gefundenen Zahlen das Atomgewicht des Thalliums berechnet und dafür infolge eines Druckfehlers 203,57 gefunden hat. Vf. hält nach wie vor die von ihm gegebene Zahl 203,62 (vgl. 93. I. 716) als richtig aufrecht. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] 11. 423—24. 20/5.) SACHSSE.

Casimir von Woyczynski, *Über die künstliche Darstellung der dem Apatit und der Thomasschlacke analog zusammengesetzten Barium- und Strontiumverbindungen*. 1,88 g Phosphor wurden mittels Salpetersäure zu Phosphorsäure oxydiert u. die wss. Lsg. derselben mit 26,24 g Bariumnitrat, gel. in etwas salpetersäurehaltigem W., und 0,7 g einer 57%igen Flußsäure zusammengebracht. Es schieden sich körnige Krystalle aus, welche nach dem Umkrystallisieren die Formen des Apatits zeigten. Die Zus. ist die eines Bariumapatits, $3(\text{Ba}_3\text{P}_2\text{O}_8)_2\text{BaF}_2$. In analoger Weise gelangt man zum Strontiumapatit, $3(\text{Sr}_3\text{P}_2\text{O}_8)_2\text{SrF}_2$. Zur Darst. der der Thomasschlacke entsprechenden Ba- und Sr-Verbb. wurden bei möglichstem Luftabschluß 14 g reines Bariumhydrat (15 g Strontiumhydrat) u. 4 g (7 g) Natriumhydroxyd in einem Silberriegel zusammengeschmolzen u. 5 g (6 g) phosphorsaures Natron langsam eingetragen. Es schieden sich kleine quadratische Tafeln aus, welche durch Auskochen mit W. von der Schmelze getrennt wurden und die Zus. $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2\text{BaO}$, resp. $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2\text{SrO}$ hatten. (Z. anorg. Ch. 6. 310—11. 17/5. [29/3.] Dresden. Lab. von Prof. HEMPEL.) MEYER.

Léon Franck, *Einwirkung von Aluminium auf den Kohlenstoff und seine Verbindungen*. Kohlensäure wird beim Erhitzen mit Aluminium nach der Gleichung:



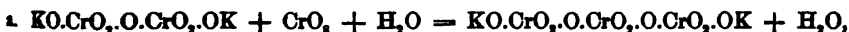
zers. Auch CO wird durch Aluminium reduziert. Beim Erhitzen der Carbonate von

Lithium, Natrium oder Kalium mit Aluminium wurden diese reduziert, wobei das Metall frei wird. Vf. glaubt, daß das Aluminium bei der Fabrikation von Kalium Anwendung finden werde. Aluminium kann sich auch mit Kohlenstoff verbinden, eine bestimmte Verb. nach konstanten Verhältnissen konnte aber bisher noch nicht dargestellt werden. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] 11. 439—46. 20/5.) SACHSSE.

A. Recours, Molekulare Umlagerungen einiger Chromverbindungen. Das normale Chromhydrat, $\text{Cr}_2(\text{OH})_6 + \text{aq.}$, ist grünlichblau u. bindet 3 Mol. Schwefelsäure unter Entwicklung von 49,2 Cal. = $6 \times 8,2$ oder 6 Mol. HCl unter Entwicklung von 41,4 Cal. = $6 \times 6,9$. Das Hydrat der grünen Lösungen (vgl. 91. II. 248) ist $\text{Cr}_2\text{O}(\text{OH})_4$ und bindet 2 Mol. Schwefelsäure unter Entwicklung von 35 Cal. = $4 \times 8,75$, oder 4 Mol. HCl mit Entwicklung von 28,2 Cal. = $4 \times 7,05$. Das Sulfochromhydrat, $\text{Cr}_2\text{O}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{OH}$ wird erhalten, wenn man die grüne Lsg. durch die geeignete Menge Alkali zers. Vf. hat die Umwandlungswärme dieser Verb. bestimmt. (C. r. 118. 1146—49. [21/5.]) SACHSSE.

Carl Friedheim, Beiträge zur Kenntnis der komplexen Säuren. (X. Mitteilung.) Über Kondensationsprodukte von Alkaliphosphaten oder -arsenaten mit Chromaten u. Sulfaten und über solche von Nitraten mit Sulfaten. (Experimentell bearbeitet von J. Moskin.) Wie in früheren Mitteilungen des Vfs. eingehend dargelegt worden ist, sind die sog. „komplexen“ Verb. in zahlreichen Fällen als Kondensationsprodukte, durch Wasseraustritt aus den Komponenten entstehend, aufzufassen. Diese Auffassung involviert ohne weiteres, daß die Fähigkeit, komplexe basishaltige Verb. zu bilden, nur sauren Salzen zukommen kann, mögen dieselben nun in fester Form oder nur in Lsg. existenzfähig sein. Die Zahl der theoretisch möglichen Kondensationsprodd. wird daher um so größer sein, je mehr saure Salze die betr. konstituierenden Säuren bilden, ein Umstand, der gerade die Wolframsäure und die Molybdänsäure als zur Bildung komplexer Verb. hervorragend befähigt erscheinen läßt. Je geringer die Zahl der sauren Salze einer Säure ist, desto einfacher werden sich die Verhältnisse gestalten. Von diesem Gesichtspunkt aus wurde zunächst als dritter Repräsentant der Säureanhydride XO_3 , die Chromsäure gewählt.

Chromsäure und Arsensäure. Bei der Einw. von 1 Mol. CrO_3 auf 1 Mol. KH_2AsO_4 oder von 1 Mol. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ auf 1 Mol. As_2O_5 war die Bildung einer Verb. $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{As}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{CrO}_3$ zu erwarten, welche analog wäre den früher beschriebenen Phosphor- und Arsenmolybdaten, $\text{R}_2\text{O} \cdot \text{X}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{MoO}_3$. Es scheidet sich jedoch statt dessen zunächst $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ aus und darauf die Verb. $2\text{K}_2\text{O} \cdot \text{As}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{CrO}_3$ (mit 1 Mol. aq. oder wasserfrei). Dieselbe bildet harte, glänzend-rote Krystallkrusten. Die Mutterlauge enthält überschüssige, freie Arsensäure. Die Verb. $2\text{K}_2\text{O} \cdot \text{As}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{CrO}_3$ kann kein Doppelsalz von Kaliumarsenat u. Tetrachromat sein, da sie dann mindestens 2 Mol. H_2O enthalten müßte; vielmehr verläuft die Einw. der Arsensäure auf Kaliumdichromat genau ebenso, als wenn irgend eine andere Säure, z. B. Chromsäure, selbst auf $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ einwirkt. Wie in letzterem Falle ein Kaliumtrichromat entsteht, bildet sich hier ein Kaliumdichromarsenat:



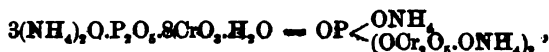
Diesen Körper kann man auch auffassen als ein Kondensationsprodukt des in fester Form unbekannten Kaliumdichromats, $\text{HO} \cdot \text{CrO}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{CrO}_3 \cdot \text{OK}$ mit KH_2AsO_4 . Mit dieser Auffassung harmoniert das Verhalten der neuen Verb. durchaus. Beim Umkrystallisieren aus W. zerfällt sie, genau wie Kaliumtrichromat, in Dichromat. Kaliumlauge substituiert nicht das freie H-Atom, sondern spaltet ebenfalls in Dichromat u. Arsenat, auch das Verhalten bei höheren Temperaturen spricht für die angegebene

Struktur. — Vollkommen analog verläuft die Einw. von 1 Mol. As_2O_3 auf 1 Mol. $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, unter Bildung des Ammonsalzes $2(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot \text{As}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{CrO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ (oder wasserfrei), tiefrote, glänzende, prismatische Krystalle, deren Verhalten sich in jeder Weise mit dem der Kaliverbindung deckt. Löst man jedoch 1 Mol. CrO_3 auf 1 Mol. $\text{NH}_4\text{H}_2\text{AsO}_4$ einwirken, so bilden sich, ohne daß Ammoniumdichromat auskristallisiert, in rosettenförmigen Aggregaten vereinigte, stark lichtbrechende, prismatische Krystalle der Zus. $3(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot \text{As}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{CrO}_3$, ein Kondensationsprodukt des sauren Ammoniumarsenats mit 2 Mol. des hypothetischen sauren Dichromats, also:



Bei der Zers. dieser Verb. mit W. scheidet sich zuerst Ammoniumdichromat aus, und die dadurch erfolgende Anreicherung der Mutterlange mit Arsensäure führt schließlich zur Bildung der Verb. $2(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot \text{As}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{CrO}_3$. — Analoge Natronverbindungen konnten ihrer ungemein großen Löslichkeit wegen nicht kristallisiert erhalten werden.

Chromsäure und Phosphorsäure. Aus 1 Mol. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ und 1 Mol. P_2O_5 wurden dunkelrote, glänzende, rhomboëdrische Krystalle, $2\text{K}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{CrO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, erhalten, welche beim Umkrystallisieren aus W. in die Komponenten zerfallen, sich aber, sobald die Lsg. an Phosphorsäure angereichert ist, wieder zurückbilden. Eigenschaften u. Bildung weisen wiederum auf die Formel $\text{KO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot \text{O} \cdot \text{OP} < \begin{smallmatrix} \text{OK} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ hin. Aus 1 Mol. $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ und 1 Mol. P_2O_5 , oder aus 1 Mol. $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ und 1 Mol. CrO_3 bildet sich:



rosettenförmig angeordnete, tief dunkelrote Krystallaggregate. Eine der Arsenverb. $2(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot \text{As}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{CrO}_3$ entsprechende Verb. entsteht hier nicht. Beim Umkrystallisieren wird neben Ammoniumdichromat, P_2O_5 und CrO_3 , die ursprüngliche Verb. zurückgebildet. Die direkte Synthese liefert bei Anwendung eines Überschusses von Phosphorsäure den Körper ohne Bildung anderer Prodd. in ausgezeichnete Ausbeute.

Für die beschriebenen Verbb. vom Typus $3\text{R}_2\text{O} \cdot \text{X}_2\text{O}_5 \cdot 8\text{XO}_3$ giebt es unter den übrigen komplexen Verbb. keine Analoga, dagegen existieren solche vom Typus $2\text{R}_2\text{O} \cdot \text{X}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{XO}_3$, nämlich $2\text{R}_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{WO}_3$, $2(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{MoO}_3$, $2\text{R}_2\text{O} \cdot \text{As}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{MoO}_3$ und $2\text{R}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{MoO}_3$. Vf. hält es jedoch nicht für angebracht, für diese Verbb. auf Grund ihrer analogen Zus. ohne weiteres auch die analogen Strukturformeln anzunehmen. Die Natur der zusammengesetzten Körper ist in jedem Falle abhängig von der Art und Natur der sauren Salze, welche die beiden konstituierenden Säuren jede für sich zu bilden im stande sind. Was die früher besprochenen Wolfram- u. Molybdänvanadate betrifft, welche damals als Molekularverbb. zweier Salze von Säuren ungleicher Konstitution aufgefaßt wurden, so ist für diese, nach den jetzt gewonnenen Ergebnissen nunmehr, ebenfalls eine atomistische Interpretation ungezwungen möglich, und schließt sich dieselbe an die oben für die Chromate gegebene an.

Arsensäure u. Schwefelsäure. Bei Vers., die von SETTENBERG beschriebene Verb. $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{HAsO}_4$, sowie MITSCHERLICH's Verb. $2\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{As}_2\text{O}_7$, darzustellen, wurden nur Gemenge erhalten, dagegen schied sich aus den sd. heifs gemischten Lsgg. von 1 Mol. H_2SO_4 und 2 Mol. KH_2AsO_4 zuerst KHSO_4 , dann in glänzenden harten Nadeln die Verb. $2\text{K}_2\text{O} \cdot \text{As}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} = 2[\text{KHSO}_4 + \text{KH}_2\text{AsO}_4]$ aus. Beim Umkrystallisieren zerfällt sie nach der Gleichung:



Die entsprechenden Na- und NH_4 -Verbb. $\text{NaHSO}_4 + \text{NaH}_2\text{AsO}_4$ und $\text{NH}_4\text{HSO}_4 + \text{NH}_4\text{H}_2\text{AsO}_4$, welche ein ähnliches Verhalten zeigen, wurden auf analogem

Weg dargestellt. — 2. Mol. H_2SO_4 und 2 Mol. KH_2AsO_4 liefern eine weiße Krystallmasse, welche, aus gesättigter wss. Lag. umkrystallisiert, lange, feine, verwachsene Nadeln, $5\text{K}_2\text{O} \cdot \text{As}_2\text{O}_5 \cdot 8\text{SO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = \text{KH}_2\text{AsO}_4 + 4\text{KHSO}_4$, bildet. Beim Umkrystallisieren zerfällt die Verb. nach der Gleichung:



Verm., durch Einw. von 3, resp. 6 Mol. H_2SO_4 auf 1 Mol. KH_2AsO_4 zu den den molybdänhaltigen Verbb. mit 3 u. 6 Mol. MoO_3 entsprechenden Körpern zu gelangen, waren ohne Erfolg.

Phosphorsäure und Schwefelsäure. Dem beschriebenen Verbb. vom Typus $2\text{R}_2\text{O} \cdot \text{As}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{SO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ entspricht vollständig ein längst bekannter, phosphorhaltiger Körper $2\text{K}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{SO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, welcher von JACQUELAIN und auch von PRINVAULT aus K_2SO_4 und sirupöser Phosphorsäure, bzw. durch Erhitzen von Kaliumpyro- oder orthophosphat mit konz. H_2SO_4 dargestellt worden ist. Derselbe läßt sich, ebenso wie die entsprechende Ammonverbindung, auch aus den verd. Lsgg. der Komponenten glatt erhalten.

Die Auffassung dieser Arsen- u. Phosphorsulfate als wahre Doppelsalze, $\text{RHSO}_4 + \text{RH}_2\text{PO}_4$ und $4\text{RHSO}_4 + \text{RH}_2\text{AsO}_4$, erscheint im Hinblick darauf gerechtfertigt, daß ihr Wassergehalt genau dem der Komponenten entspricht, was bei den chromsäurehaltigen Doppelverbindungen nicht der Fall ist. Trotzdem ist auch hier die stöchiometrische Auffassung vorzuziehen, da die betr. Verbb. nicht direkt durch Zusammenkrystallisieren der Komponenten herstellbar sind, und auch ihr Verhalten bei höheren Temperaturen deutlich dafür spricht, daß das W. in anderer Weise gebunden sein muß, als in den einfachen Salzen RH_2XO_4 und RHSO_4 . Damit wird die Formel

$\text{OX} \begin{matrix} \diagup \text{OSO}_3\text{OR} \\ \diagdown \text{OH} \\ \diagup \text{OR} \end{matrix}$ auch für die schwefelsäurehaltigen Verbb. sehr wahrscheinlich.

Salpetersäure und Schwefelsäure. Durch Einw. von 1 Mol. H_2SO_4 auf 2 Mol. KNO_3 in verd. Lag. erhält man die bereits von JACQUELAIN beschriebenen Krystalle $2\text{K}_2\text{O} \cdot \text{N}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, analog die äußerst zerfließliche Ammoniumverbindung $2(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot \text{N}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Der Reaktionsverlauf in verd. Lag. entspricht also etwa der Gleichung:



Auch diese Doppelverbindungen sind nicht als Molekularverbindungen aufzufassen, da sie nicht durch Zusammenkrystallisieren der Komponenten erhalten werden können. Sie sind vielmehr ebenfalls, wie auch ihr Verhalten beim Erhitzen zeigt,

als Kondensationsprodukte der allgemeinen Form $\text{ON} \begin{matrix} \diagup \text{OSO}_3\text{OR} \\ \diagdown \text{OH} \\ \diagup \text{OR} \end{matrix}$ anzusehen.

Im Zusammenhange mit diesen Körpern erinnert Vf. an das von MARIIGNAC entdeckte Jodatosulfat, $\text{KHSO}_4 + \text{KJO}_3$, welchem BLOMSTRAND die den „Nitrat-

sulfaten“ ganz entsprechende Konstitution $\text{OJ} \begin{matrix} \diagup \text{OSO}_3\text{OK} \\ \diagdown \text{OH} \\ \diagup \text{OK} \end{matrix}$ zuschreibt, u. dessen Eigen-

schaften vollständig denen der beschriebenen stickstoffhaltigen Verbb. gleichen. Hiermit ist eine bisher fehlende neue Beziehung zwischen der fünften u. siebenten Gruppe des periodischen Systems zwischen der Jodsäure und der Salpetersäure gegeben.

Mit diesen Beobachtungen sind die interessanten Forschungen FRIEDHEIM's über die sog. komplexen Verbb. ihrem Ziele bedeutsam näher gerückt. Wenn auch noch nicht alle Teile des großen Gebietes vollkommen ausgearbeitet sind, so hat sich doch die zielbewusste Anwendung der in der ersten Mitteilung näher dargelegten Arbeitsmethode als außerordentlich fruchtbar erwiesen und eine Fülle von Material zu

Tage gefördert, mit dessen Hilfe es nunmehr möglich ist, einen klaren Einblick in die Natur dieser anscheinend so komplizierten Körper zu gewinnen.

Man kann sagen, daß theoretisch sämtliche Säuren befähigt sein können, komplexe Verbb. mit einander zu bilden. Die Art und Weise des Zusammentretens wird einzig und allein durch die größere oder geringere Differenz im basischen Charakter beider Komponenten bestimmt. „Hat das eine Säureanhydrid dem anderen gegenüber einen ausgesprochen basischeren Charakter, so ist unter Zuhilfenahme der Elemente des Wassers — nicht nur bei Ggw. von Basis — der Zusammentritt beider zu salzartigen Verbb. möglich, in denen das eine Säuredikal die Rolle einer Basis spielt. Nähern sich beide Säureradikale in ihrem chemischen Charakter, so bedarf es zu ihrem Zusammentritt der Ggw. von Basis, die den sauren Charakter des einen oder beider abschwächt; so bilden sich Kondensationsprodukte von Säure mit saurem Salz oder von zwei sauren Salzen. Mit dieser Auffassung wird auch das bisweilen beobachtete Ausbleiben von den einzelnen Komponenten zukommenden Rkk. bei den zusammengesetzten Körpern leicht verständlich. Das beste Beispiel dafür bieten die interessanten, von A. ROSENHEIM beschriebenen Vanadinoxalate u. PÉCHARD's Molybdänsulfite, in denen Vanadinsäure und Oxalsäure, bzw. Molybdänsäure u. schweflige Säure, die sich sonst mit einander umsetzen, neben einander existieren, weil in ähnlicher Weise wie bei neutralen Oxalaten und Sulfiten der Säurewasserstoff durch basische Reste ersetzt ist.“ (Z. anorg. Ch. 6. 273—302. 17/5. [8/3.] Berlin-N. Wissenschaftl.-Chem. Lab.) MEYER.

J. B. Senderens, *Ein eigentümlicher Fall von Metallfällung*. Bringt man bei gewöhnlicher Temperatur einen blank geputzten Stab metallischen Bleies in eine neutrale Bleinitratlg., die sich in einem gut verschließbaren Gefäß befindet, so verliert das metallische Blei bald seinen Glanz, es bedeckt sich mit einer schwärzlichen Schicht, und endlich erscheinen Metallblättchen, die, wie die Analyse zeigte, aus reinem Blei bestanden. Bei gewöhnlicher Temperatur kann also Blei das Blei aus seinen neutralen Nitratslg. fällen, gerade wie Zink oder Eisen. Fremde Metalle, die in dem angewandten metallischen Blei als Verunreinigungen vorausgesetzt werden könnten, spielen hierbei keine Rolle, denn Vf. hat mit absolut reinem, selbst dargestelltem Blei gearbeitet. Als weiteren Beweis, daß es sich hierbei nicht um die Wirkung versteckter Verunreinigungen handelt, kann man auch anführen, daß dieselben Bleistäbe, die Bleinitratlg. fällen, in Bleiacetatslg. monatelang blank bleiben und keine Fällung bewirken.

Während die Bleiblättchen sich absetzen, wird die Fl. gelb und immer gelber, je größer die Blättchen werden. Diese gelbe Färbung rührt von der Reduktion des neutralen Bleinitrats her, woraus ein Bleinitrit, das in der Fl. bleibt, u. ein basisches Salz hervorgeht, das die Bleistäbchen an den Stellen zwischen den abgesetzten Bleiblättchen bedeckt. Diese Blättchen behalten ihren Metallglanz ungefähr einen Monat lang, worauf sie sich dann auch in ein basisches Salz umwandeln. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] 11. 424—26. 20/5.) SACHSSE.

Joannis und Croizier, *Verbindungen des Ammoniak's mit Silbersalzen*. Mit Bromsilber erhielten die Vff. die Verbb. $\text{AgBr} \cdot 3\text{NH}_3$, $\text{AgBr} \cdot \frac{1}{2}\text{NH}_3$ u. $\text{AgBr} \cdot \text{NH}_3$. Die Dissociationstemperaturen dieser Verbb. unter normalem Drucke sind 35° , 34° und $51,5^\circ$. Mit Jodsilber konnte man bis jetzt nur die Verb. $\text{AgJ} \cdot \frac{1}{2}\text{NH}_3$, außer derselben haben die Vff. noch $\text{AgJ} \cdot \text{NH}_3$ erhalten, die ebenfalls weiß und fest ist. Die Dissociationstemperaturen unter normalem Drucke sind 35° und 90° . Mit Cyansilber besteht die Verb. $\text{AgCy} \cdot \text{NH}_3$, die schon von ISAMBERT beschrieben wurde. Die Dissociationstemperatur unter normalem Drucke ist 102° . Silbernitrat bildet mit Ammoniak die drei Verbb. $\text{AgNO}_3 \cdot 3\text{NH}_3$, $\text{AgNO}_3 \cdot 2\text{NH}_3$ und $\text{AgNO}_3 \cdot \text{NH}_3$. Die erste Verb. dissociiert sich unter normalem Drucke bei 63° , die zweite Verb. dissociiert sich

ebenfalls unter normalem Drucke bei 170° , die Dissociation erfolgt aber unregelmäßig. (C. r. 118. 1149—51. [21/5*].)

SACHSSE.

H. Arctowski, *Mitteilungen über Löslichkeitsverhältnisse. Erste Mitteilung. Über die Löslichkeit der Quecksilberhaloidsalze in Schwefelkohlenstoff.* Das Studium der Löslichkeit der Substanzen in W. wird bekanntlich durch die dissociierenden Wirkungen dieses Lösungsmittels wesentlich kompliziert, so daß es bisher noch nicht gelungen ist, allgemeine Gesetze zu finden, welche die Erscheinung der Auflösung beherrschen. So ist z. B. auch eine zuverlässige Löslichkeitsbestimmung von Quecksilberchlorid in W. unmöglich, weil dieses Salz, wie Vf. gefunden hat, schon durch Eiswasser unter Chlorgabe zersetzt wird. Vf. wählt deshalb bei seinem vergleichenden Studium der Löslichkeiten der Quecksilberhaloidsalze als Lösungsmittel Schwefelkohlenstoff. Die in dem Kurvendiagramm (Fig. 2) auf der Ordinatenaxe befindlichen Werte geben die Grammmenge an Salz an, welche 100 g der gesättigten Lsg. innerhalb des Intervalles von -12° bis $+30^\circ$ enthalten. Die Löslichkeitslinien sind das Resultat von 38 Beobachtungen. Zwei Kontrollbestimmungen wurden bei sehr niedrigen Temperaturen, nämlich bei -21° und bei $-76,5^\circ$ C., vorgenommen.

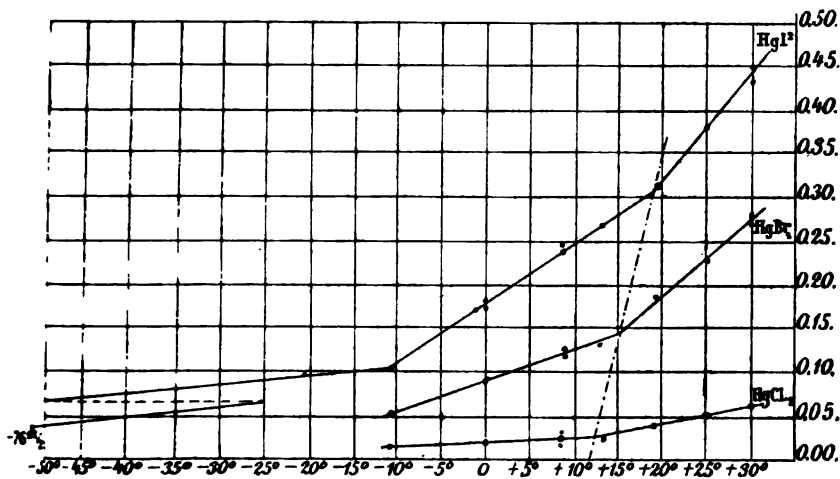


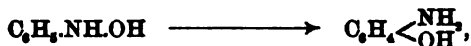
Fig. 2.

In dem Diagramm ist die Neigung der Punkte, sich auf geraden Linien anzuordnen, deutlich ausgeprägt. Es wird also beim Schwefelkohlenstoff wie beim W. zwischen gegebenen Grenzen der Temperatur die Löslichkeit durch eine gerade Linie ausgedrückt. Die Beugungspunkte, welche bei wss. Lsgg. den verschiedenen Hydratbildungen entsprechen, charakterisieren im Falle der Schwefelkohlenstofflösung nach Ansicht des Vfs. verschiedene Molekülverb. zwischen der Substanz u. dem Lösungsmittel, und zwar sieht er in der Bildung solcher Molekülverb. die Ursache der Auflösung überhaupt. Jede Auflösung ist eine definierte Verb., die um so reicher an Salz ist, je höher die Temperatur gesteigert wird. Wie die Tabelle zeigt, ist das Jodid löslicher, als das Bromid u. das Chlorid am wenigsten l. Die Verlängerungen der drei Linien, welche die Löslichkeit von -10 bis gegen $+15^\circ$ ausdrücken, laufen nach demselben Punkt hin zusammen. Zieht man um denselben als Zentrum einen Kreis, so stehen die Sinus, welche von den Durchschnittspunkten ausgefällt sind, untereinander im Verhältnis $\frac{24}{25}$. Das Verhältnis der Molekulargewichtsdifferenzen

$\frac{\text{Br}-\text{Cl}}{\text{J}-\text{Br}}$ ist = $\frac{22,3}{23,5}$. Die Löslichkeitslinie des Jodids schneidet, wie die bei -21° u. -76° ausgeführten Bestimmungen zeigen, die Abscissenaxe in der Nähe des Gefrierpunktes des Schwefelkohlenstoffs. (Z. anorg. Ch. 6. 260—67. 17/5. [12/2.] Lüttich. Inst. de chimie générale.) MEYER.

Organische Chemie.

Eugen Bamberger, *Über die Reduktion der Nitroverbindungen. (I. Mitteilung über Alkylhydroxylamine.)* Reduktion des Nitrobenzols. Nitrosobenzol liefert schon durch Einw. von konz. HCl bei 0° , sowie durch Reduktion mittels Zn und Mineralsäuren u. a. das lange gesuchte β -Phenylhydroxylamin, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH.OH}$. Derselbe Körper entsteht aber ferner durch direkte Reduktion des Nitrobenzols mit Zn und H_2SO_4 oder einfacher, wenn man Nitrobenzol ein paar Augenblicke mit W. und Zn-Staub kocht. Vf. bezeichnet β -Phenylhydroxylamin als einen der leichtest zugänglichen Körper, bemerkt aber, daß es dabei auf richtige Bemessung der (nicht näher angegebenen) Mengen- und Zeitverhältnisse ankomme; denn unter Umständen entstehe keine Spur Phenylhydroxylamin. Letzteres bildet prächtig glänzende, lange Nadeln. F. $80-81^\circ$. Durch Oxydationsmittel, wie $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, CuSO_4 , Chlorkalk, HgCl_2 , FeCl_3 , As_2O_3 , CuCl_2 etc. wird es leicht in Nitrosobenzol übergeführt, das dadurch zu einem leicht zugänglichen Körper gemacht worden ist. Von Alkalien wird es momentan, auch ohne Wärmezufuhr, zers., u. es zeichnet sich durch großes Reduktionsvermögen aus. Mineralsäuren lagern es zu p-Amidophenol um:



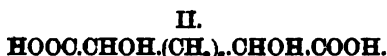
ein Vorgang, der genau der Umwandlung der Diazobenzolsäure in o- u. p-Nitranilin entspricht.

Reduktion des Nitromethans. Methylhydroxylamin, $\text{CH}_3\text{NH.OH}$, erhielt V. MEYER (92. I. 277) durch Reduktion von Nitromethan mittels reinen salzsauren SnCl_2 , neben reichlichen Mengen CH_3NH_2 u. NH_3 . Methylhydroxylamin entsteht dagegen in guter Ausbeute ohne nachweisbare Mengen von CH_3NH_2 und NH_3 , wenn man CH_3NO , kurze Zeit mit Zn-Staub und W. kocht. — Die Versa. werden fortgesetzt. Zum Schluß erwähnt Vf., daß Salpetersäure und salpetrige Säure durch Sieden mit Zn-Staub und W. nicht unbeträchtliche Mengen Hydroxylamin liefern. (Ber. Dtach. chem. Ges. 27. 1347—50. 28/5. [10/5.] Zürich. Analyt. Lab. d. Polytechn.) HEFELM.

W. Markownikoff, *Untersuchung des Suberons.* (J. pr. Chem. 49. 409—35. — C. 93. II. 859 u. 94. I. 459.) ARENDT.

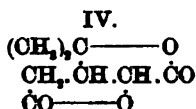
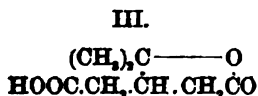
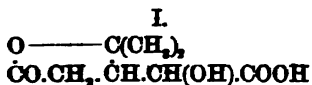
Max Weger, *Über Brom- und Oxysebacinsäuren.* Bei der Behandlung mit Phosphortribromür und Brom verwandelt sich Sebacinsäure in ein Prod., aus welchem durch fraktionierte Fällung und Umkrystallisieren Dibromsebacinsäure, F. 136° , sll. in A., Ä., Essigester und heißem Bzl., ll. in Chlf., Eg., Aceton, wl. in Bzl., fast unl. in CS_2 und PAe., neben öligen Anteilen, welche die nicht isolierte Monobromsebacinsäure enthalten, gewonnen werden. Wird Sebacinsäure mit mehr Bromphosphor u. Brom behandelt so entsteht Tetrabromsebacinsäure, F. 165° , sll. in Eg., Ä., ll. in Bzl., Chlf., A., unl. in CS_2 u. PAe., deren Natriumsalz mit $9\text{H}_2\text{O}$ aus W. krystallisiert. — Dibromsebacinsäures Natrium wird durch Kochen mit Wasser in Dioxysebacinsäure, F. 124° , ll. in W., fast unl. in Ä., ll. in A. und Aceton, unl. in Bzl., Chlf. und PAe. verwandelt, welche bei der Oxydation mit HNO_3 in Adipinsäure und Oxalsäure zerfällt. Das Natriumsalz oben genannter öli ger Anteile liefert bei der gleichen Be-

handlung Dioxysebacinsäure, eine *Monooxysebacinsäure*, F. 116°, und eine *ölige Monooxysebacinsäure*. Beide Monooxysäuren werden durch HNO₃ zu Korksäure und Oxalsäure oxydiert. Demnach sind sowohl die Monooxysebacinsäuren (I.), wie die Dioxysebacinsäure (II.) α-Oxysäuren:



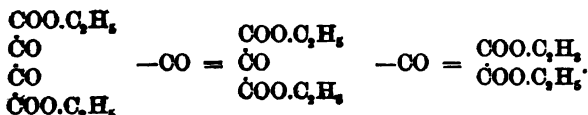
Die Oxysebacinsäure, welche CLAUS aus dem Natriumsalz seiner Dibromsebacin-säure erhalten hat, kann Vf. nie darstellen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 1210—18. 28/5. [26/4.] Leipzig. I. Chem. Univ.-Lab.) FROMM.

Otto Best, *Oxyterpenylsäure ein Oxydationsprodukt des Carvols*. Bei der Oxy-dation des Carvols mittels Permanganat entstehen Essigsäure, eine ölige, noch nicht näher untersuchte Säure und *Oxyterpenylsäure* (I.), F. 190—191°, fast unl. in Ä., Chlf., Pae., CS₂, welche über ihr Silbersalz gereinigt wird. Die Titration mit $\frac{1}{10}$ N.-KOH in der Kälte und in der Wärme erweist die Laktonnatur dieser Säure. Aus der heißen Alkalilsg. wird durch Silbernitrat das Silbersalz der *Oxydiaterpenylsäure* (II.), C₁₂H₁₈AgO₆, gefällt. Die freie Oxydiaterpenylsäure läßt sich aus den Salzen nicht abcheiden, man erhält statt derselben ihr Laktou u. ihr Dilaktou. Durch Reduktion mit HJ und rotem Phosphor bei 120—130° wird die Oxyterpenylsäure in *Terpenylsäure* (III.) verwandelt. Der Methylester der Oxyterpenylsäure entsteht nur, wenn man das Silbersalz mit Jodmethyl in der Kälte und in Vakuo behandelt als ein Öl. Beim Erwärmen des Reaktionsgemisches sowohl, als auch des Methylesters selbst, wie auch des oxydiaterpensäuren Silbers mit Jodmethyl entsteht stets das *Dilaktou der Oxydiaterpensäure* (IV.), C₁₂H₂₀O₄, F. 129°, welches am besten durch zweistündiges Erwärmen der Oxyterpensäure auf 195—200° dargestellt wird. Durch dies Verhalten veranlaßt, erteilt Vf. den beschriebenen Körpern die Formeln:



(Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 1218—25. 28/5. [26/4.] Leipzig. I. Chem. Univ.-Lab.) FROMM.

R. Anschütz und H. Pauly, *Über den Abbau des Dioxobernsteinsäureesters zu Oxmalonsäureester und Oxalester durch Abspaltung von Kohlenoxyd*. Bei der Darst. des Dioxobernsteinsäureesters aus dioxyweinsäurem Natrium, Alkohol u. gasförmiger Salzsäure bleibt nach dem Abdestillieren unter vermindertem Druck stets eine sirupöse Masse zurück. Beim Erhitzen derselben geht Oxalmalonsäureester über, während der Rückstand nach Oxalester riecht. Auch aus reinem Dioxobernsteinsäureester läßt sich unter geeigneten Bedingungen durch Erhitzen Oxalmalonsäureester und Oxalester gewinnen; hierbei spaltet sich reichlich Kohlenoxyd ab:



Außer den genannten Verbb. läßt sich aus den Zersetzungsprodd. des Dioxo-bernsteinsäureesters noch ein unter 13 mm Druck bei 155—160° ad., farbloser, dick-

flüssiger Ester isolieren, der eine feste, in A. wl. Säure liefert. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 1304—6. 28/5. [10/5.] Bonn. Chem. Univ.-Lab.) MEYER.

Robert Otto, *Die kristallographischen Eigenschaften der beiden stereoisomeren α -Methyl- β -chlorcrotonsäuren aus der α -Dichlor- β -dimethylbernsteinsäure* (vgl. 94. I. 889). Die kristallographische Unters. genannter Säuren wurde von LUIGI BRUGNATELLI ausgeführt. 1. Säure vom F. 50—60°. Aus Essigäther, A. und W. kryst. die Säure in sehr feinen, glasglänzenden oder seidenglänzenden Lamellen, die sechseckigen Umriss zeigen. $\alpha = 122^\circ$; $\beta = 119^\circ$ (Mittel). Optisch zweiaxig; die Auslöschung geht parallel, resp. normal der Längsrichtung der Lamellen. Durch diese tritt aber weder eine Axe, noch eine Mittellinie aus. KLOOS fand dagegen, daß das begrenzende Endflächenpaar unter ca. 90° zusammenstoße, u. konstatierte Axenausstritt. — 2. Säure



vom F. 73°. Aus Essigäther und A. durchsichtige, farblose, glasglänzende Krystalle, gewöhnlich tafelförmig, entweder nach {001} oder nach {010}. Oft haben sie prismatisches Aussehen, bedingt durch Vorherrschen der Flächen von {111} oder von {111}; seltener erhalten sie durch Zurücktreten von {001} und {010} oktaedrisches Aussehen. Monosymmetrisch. $a : b : c = 0,9232 : 1 : 1,2421$; $\beta = 83^\circ 23'$. Ziemlich vollkommen spaltbar nach {001}. Die optische Axenebene ist parallel der Symmetrieebene. Auf {010} macht eine Auslöschungsebene mit {001} und im stumpfen Winkel β einen Winkel von ca. 23° : Richtung der ersten Mittellinie. Durch {001} tritt diese Mittellinie und eine Axe heraus. Dispersion der Axen sehr groß $\rho < \nu$. Doppelbrechung sehr energisch negativ. KLOOS erhielt gleiche Resultate. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 1351—52. 28/5. [5/5.] Braunschweig. Techn. Hochsch.) HEFELMANN.

S. Tanatar, *Über das Verhalten der Maleinsäure beim Erhitzen*. Das von SKRAUP (93. II. 680) angegebene Trennungsverfahren der Maleinsäure von der Äpfelsäure mit Hilfe der Kupfersalze ist nicht ganz zuverlässig, weil das an sich nur wenig lösliche maleinsäure Kupfer in größeren Mengen in Lsg. geht, wenn das W. äpfelsaures Kupfer gelöst enthält. Daß beim Erhitzen von Maleinsäure mit Benzol Äpfelsäure entsteht, giebt Vf. nach erneuten Verss. zu (vgl. 93. I. 206). Es ist wahrscheinlich, daß die Maleinsäure zuerst in Anhydrid und W. zerfällt, und daß die indessen entstehende Fumarsäure mit dem W. Äpfelsäure bildet. Daß Fumarsäure, mit W. und Bzl. erhitzt, in Äpfelsäure verwandelt wird, wurde durch besondere Versuche erwiesen. Auch zeigte sich, daß sich mehr Äpfelsäure bildet, wenn man langsam erhitzt, so daß die Temperatur längere Zeit bei 130 — 140° stehen bleibt. Die Annahme, daß die Umwandlung der Maleinsäure in Fumarsäure durch die intermediäre Bildung von Äpfelsäure bedingt sei, ist nicht zulässig. Beim Erhitzen von Maleinsäure mit Bzl. auf 130° während verschieden langer Zeit zeigte sich, daß die Bildung der Fumarsäure der der Äpfelsäure vorangeht; Äpfelsäure, unter gleichen Bedingungen mit Bzl. erhitzt, gab keine Fumarsäure. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 1365—68. 28/5. Odessa.) BODLÄNDER.

Robert Otto, *Unabhängigkeit der Bildung von Brenztraubensäure in einer wässerigen Weinsäurelösung von Mikroorganismen*. Durch die (94. I. 890) angekündigte bakteriologische Unters. wird festgestellt, daß die Brenzweinsäure nicht durch Vermittlung von Bakterien, Schimmel oder Hefen entstanden ist. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 1264—65. 28/5. [7/5.]) FROMM.

de Forcrand, *Chemische Konstitution des Acetylessigsäureäthylesters*. Vf. giebt dieser Verbindung die Formel $C(OH) \begin{smallmatrix} CH \\ \diagup \\ CH_2 \end{smallmatrix} - CO.O.C_2H_5$ und meint, daß dieselbe gewissermaßen ein Phenol mit offener Kette sei, das alle fundamentalen Eigenschaften

der Phenole und eine zwischen den wirklichen Säuren und den Alkoholen liegende Acidität hätte. (C. r. 118. 1101—4. [15/5*]) SACHSSE.

E. Paternò und V. Oliveri, *Polymeres Epichlorhydrin*. (Gaz. chim. ital. 24. I. 305—9. — C. 94. I. 1021.) ARENDT.

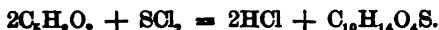
C. Friedel, *Valeraldehyd*. Läßt man den Valeraldehyd 8—10 Tage mit einer verd. Alkalilsg. stehen, so bildet sich ein Kondensationsprodukt, das auch schon von anderen Forschern beobachtet worden ist. Es ist dies das Keton:



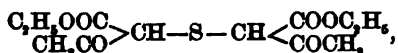
Die Konstitution dieses ungesättigten Ketons wurde durch die Bildung einer Pyrazolinbase bei Einw. von Phenylhydrazin festgestellt. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] 11. 419. 205. [13/4.*]) SACHSSE.

W. Massot, *Über die Kondensation von Aceton mit Malonsäure zu β -Dimethylakrylsäure*. Beim Erhitzen von Malonsäure, Aceton und Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade durch drei Tage entsteht unter Entw. von CO_2 neben geringen Mengen einer Säure $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4$, F. 109—110°, hauptsächlich *Isopropylidenessigsäure* oder *Dimethylakrylsäure*, $(\text{CH}_3)_2\text{C} : \text{CH}.\text{COOH}$, F. 69°, welche mit Brom α - β -Dibromisovaleriansäure, F. 105,6—106,8°, liefert. Die Dibromsäure liefert beim Erwärmen ihrer Alkalisalze α -Bromisobutylen, K. 98—99°, D_4^{20} 1,3205 (1,3193), $(\text{CH}_3)_2\text{CH} : \text{CHBr}$. Das Bromisobutylen addiert Brom zu einem Tribromür K_m , 121—123°. Mit überschüssigem Alkali liefert die Dibromsäure neben dem Bromisobutylen α -Brom- β -dimethylakrylsäure, $(\text{CH}_3)_2\text{C} : \text{CHBr}.\text{COOH}$, F. 87,5—88,5°, welche mit HBr in die Dibromsäure zurückverwandelt wird. Die entsprechenden Chlorverbb. sind schwieriger zu reinigen. Es wurde ein Öl, K. 63—69°, wahrscheinlich α -Chlorisobutylen und die einfache chlorierte α -Dimethylakrylsäure, F. 80—81°, erhalten. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 1225—28. 28/5. [26/9.] Leipzig. I. Chem. Univ.-Lab.) FROMM.

A. Angeli u. Magnani, *Einwirkung von Chlorschwefel auf Acetylaceton*. Thioacetylaceton. Acetylaceton wirkt sehr heftig auf Schwefelchlorid, SCl_2 , ein. Das Prod. bildet, aus P.Ae. umkrystallisiert, schöne, farblose Nadeln, die zwischen 67 bis 72° schm. Ihre Zus. ist $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{S}$, und ihre Bildung erfolgt nach der Gleichung:



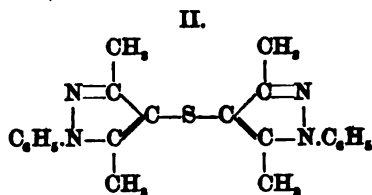
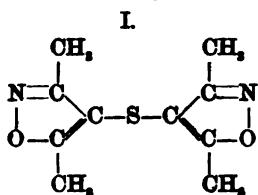
Vf. bezeichnen die Verb. als Thioacetylaceton und geben ihr die Konstitutionsformel $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{CH}.\text{S}.\text{CH}(\text{COCH}_3)_2$, wodurch sie eine vollständig analoge Konstitution mit dem Thioacetessigester erhält:



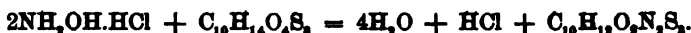
den BUCHKA beschrieben hat (vgl. 89. II. 911). Die Krystalle des Thioacetylacetons wurden von NEGER genauer kristallographisch untersucht, sie gehören dem trimetrischen Systeme an. Das Thioacetylaceton verhält sich gegen Indikatoren und gegen Salzlösungen wie eine wahre Säure. Es l. sich schnell in Alkalien u. Ammoniak, etwas weniger schnell in Alkalicarbonaten. Die dem Thioacetylaceton oben gegebene Strukturformel wird durch sein Verhalten gegen Hydroxylamin bestätigt. Man erhält hierbei eine farblos krystallisierte und bei 27—128° schm. Substanz $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_2\text{S}$, die aller Wahrscheinlichkeit nach *Thiodimethylisoxazol* von der Formel I. ist. Läßt man Phenylhydrazin auf Thioacetylaceton einwirken, so entsteht *Thiodimethylphenylpyrazol* von der Formel II.

Dasselbe bildet glänzende, farblose Krystalle, die bei 141° schm. — *Dithioacetylaceton*. Die Darst. dieser Substanz wurde schon früher in einer von ANGELI veröffentlichten vorläufigen Mitteilung beschrieben. Sie hat die Konstitutionsformel

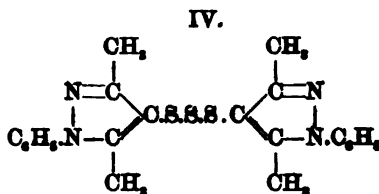
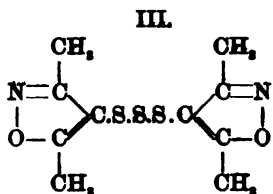
$(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{CH.S}_2\text{CH}(\text{COCH}_3)_2$, krystallisiert ebenfalls im trimetrischen Systeme und verhält sich gegen Indikatoren und Alkalien wie eine Säure. — *Trithioacetylacetone* wurde durch Einw. von S_2Cl_2 auf Acetylacetone erhalten. Die Ausbeute ist nicht bedeutend, die Substanz krystallisiert aber gut aus Bzl. und bildet hellgelbe Krystalle, die bei 130° schm. u. trimetrisch sind. Die Formel ist $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{CH.S}_2\text{CH}(\text{COCH}_3)_2$. Auch das Trithioacetylacetone verhält sich wie eine Säure.



Bei Einw. von Hydroxylamin auf Trithioacetylacetone erhält man eine Verb. $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{N}_4\text{S}_2$, die jedenfalls *Trithiodimethylisoxazol* (III.) sein muß und sich nach der Gleichung bildet:



Das Trithiodimethylisoxazol bildet farblose Krystallnadeln, die bei $65-66^\circ$ schm. Löst man auf Trithioacetylacetone Phenylhydrazin einwirken, so bildet sich *Trithiodimethylphenylpyrazol*, $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{S}_2$, mit der Struktur IV. nach der Gleichung:



(Gas. chim. ital. 24. I. 342-64. 7/5. Bologna.)

SACHSSE.

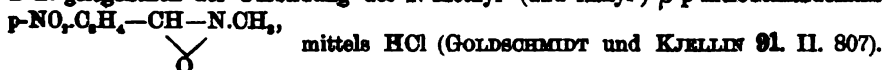
J. Finckh, *Über Geruchsverhältnisse der Alkylsulfide*. Amylsulfid, Äthylsulfid und Methylsulfid verlieren beim Erhitzen mit Kupferpulver auf ca. 300° ihren unangenehmen Geruch, ohne ihre Zus. zu ändern. Das Kupfer wird bei diesem Verf. schwefelhaltig. Demnach scheint der widrige Geruch nicht den Schwefeläthern, sondern geringen Verunreinigungen desselben zuzukommen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 1239-41. 28/5. [1/5.] Zürich. I. Chem. Univ.-Lab.)

FROMM.

M. van Breukeloveen, *Über das Oktomethylendiamin*. Da EYKMAN zu seinen Unters. das Oktomethylendiamin nötig hatte, unternahm Vf. dessen Darst., welche besonders interessierte, da die Einw. von Natriumhypochlorit, resp. -hypobromit bis jetzt von HOOGEWERFF und VAN DORP nur auf die Amide der einbasischen Säuren studiert worden ist. Das Sebacinamid (F. 202-207°, aus verd. Methylalkohol) stellte Vf. nach PHOOKAN u. KRAFFT durch Überführung der Sebacinsäure in das Chlorür und dieses in das Amid dar. Letzteres (1 Mol.) ist II. in einer alkal. Natriumhypobromitlsg. (2 Mol. Br auf 8 Mol. Natron in der zwölffachen Menge W.). Diese Lsg. wird erhitzt ($30-35^\circ$; 1 Stunde), dann mit HCl neutralisiert, auf ein kleines Volum eingedampft, Soda im Überschuß hinzugesetzt, dann mit Ä. geschüttelt und letzterer abdestilliert. Zum Rückstand setzt man Kalilauge, trocknet und fraktioniert. Das so erhaltene Oktomethylendiamin, $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_8\text{NH}_2$ (K. 236-240°, nicht corr.; F. 50 bis 52°) zieht sehr lebhaft die Kohlensäure der Luft an und liefert das Chloroplatinat

(Z. über 230° unter Schwärzung; krystallinisch). (Rec. de trav. chim. d. Pays-Bas 13. 34—35. [Juni.] Amsterdam.) WACHTER.

C. A. Lobry de Bruyn, *Direkte Bildung von Alkylhydroxylaminen*. Die β -Alkylhydroxylamine, RHNOH, sind im freien Zustande erst vor einigen Monaten dargestellt worden, obgleich ihre Bildung schon einige Male festgestellt worden war, z. B. gelegentlich der Umbildung des N-Methyl- (und Äthyl-) β -p-nitrobenzaldoxims

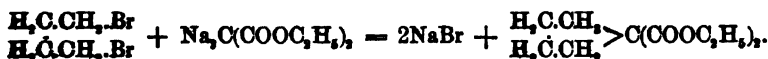


In der vorläufigen Mitteilung teilte Verfasser (91. II. 921) schon mit, daß sich beim Schütteln einer konz. wss. Lsg. von freiem Hydroxylamin mit Jodmethyl die Fl. erhitzt und beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Methyljodür (10 g), eine Hydroxylaminlsg. (4,1 g 52%, ig) und etwas Methylalkohol erhitzen sich beim Schütteln bis zum Kochen, und es scheidet sich noch vor dem vollständigen Lösen des Jodmethyls eine krystallinische M. ab. Ebenso verhält sich Jodäthyl. Getrocknet u. mit A.-Ä. gewaschen, resultieren die HJ-Salze der beiden Alkylhydroxylamine im reinen Zustande. Ihre mit verd. HNO₃ angesäuerten wss. Lsgg. reduzieren Silbernitrat nicht. Die Salzeersetzen sich noch nicht bei 200°, reduzieren Fehling'sche Lsg. augenblicklich bei gewöhnlicher Temperatur und enthalten daher die Basen RHNOH und nicht die isomeren Alkylammoniumsalze. Die Einw. der Jodalkyle auf Hydroxylamin ist folglich jener auf Ammoniak analog.

Reine konz. Lsgg. sind hierzu nicht nötig, sondern es genügen auch wss. oder alkohol. Lsgg., welche man vom Hydroxylaminchlorhydrat (10 g gel. in 10 ccm lauem W.) ausgehend durch Zusatz von Kalilauge (15,3 g vom Gehalt 0,526 g KOH per Gramm), A. und Filtration des KCl erhält. Von Interesse ist, die von KJELLIN auf indirekte u. vom Vf. auf direkte Weise erhaltenen Basen zu vergleichen, da dieselben zu den einfachsten Verbb. mit asymmetrischem Stickstoffatom gehören. (Rec. d. trav. chim. d. Pays-Bas 13. 46—49. [1/4.] Amsterdam. Lab. d. Marine.) WACHTER.

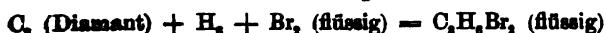
A. Menesini und G. Appiani, *Derivate der Glutaminsäure*. (Gaz. chim. ital. 94. I. 370—90. — C. 94. I. 463. 674.) ARENDT.

W. Stauss, *Neue Synthese der Pentamethencarbonsäure*. Tetramethenglykol aus Tetramethendiamin wird durch rauchenden HBr in Tetramethenbromür verwandelt. Letzteres reagiert mit Dinatriummalonsäureester nach der Gleichung:

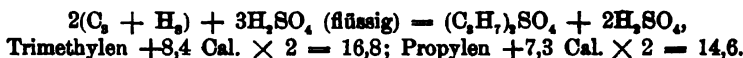


Durch Verseifung des so entstehenden Esters erhält man *Pentamethen-1,1-dicarbonsäure*, F. 176—178°, welche bei 180—190° unter Entwicklung von CO₂ in *Pentamethencarbonsäure* übergeht. Die Pentamethencarbonsäure ist durchaus mit der von C. GILBERT auf anderem Wege erhaltenen identisch. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 1228—30. 28/5. [26/4.] Leipzig. I. Chem. Univ.-Lab.) FROMM.

Berthelot, *Trimethylen und Propylen und eine neue Klasse von Kohlenwasserstoffen*. Die beiden Isomeren, Trimethylen und Propylen, unterscheiden sich durch ihre Bildungswärme aus den Elementen Kohlenstoff (Diamant) und Wasserstoff, die −9,4 Cal. für Propylen und −17,1 Cal. für Trimethylen beträgt. Es ist also ein Energieüberschuß von +7,7 Cal. zu Gunsten des Trimethylens. Propylen und Trimethylen bilden isomere Bromide, Sulfate, Alkohole etc., und die Bildungswärme derselben aus den Elementen liegt sich gegenseitig näher oder ist fast dieselbe. Z. B. erhält man für die Bromide nach der Gleichung:



+21,4 Cal., wenn Trimethylen, oder 19,7 Cal., wenn Propylen als entstanden gedacht wird. Für die Sulfate (in Schwefelsäure gelöst):



Für die Alkohole nach den von LOUGUININE bestimmten Verbrennungswärmen: $\text{C}_3 + \text{H}_2 + \text{O} = \text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ flüssig: Normaler Propylalkohol (Derivat des Trimethylens) +78,6 Cal., Isopropylalkohol (Derivat des Propylens) 80,6 Cal.

Diese verschiedenen Gruppen von Isomeren haben also sehr nahe liegende Bildungswärmen im Einklange mit einem allgemeinen Gesetze, das Vf. für isomere Körper von derselben chemischen Funktion aufgestellt. Für die ursprünglichen KW-stoffe verhält sich das anders, und dieser Unterschied verdient eine besondere Beachtung, wie später gezeigt werden soll. Zunächst will Vf. aber die Versuchsergebnisse mitteilen.

1. Propylenbromid:



Die erhaltene Zahl ist fast identisch mit derjenigen, die Vf. vor einigen Jahren mit dem Äthylen bei derselben Rk. erhielt (29,3 Cal.). Es zeigt dies, daß das Propylen das Homologe des Äthylens ist, wie übrigens schon aus der Bildungswärme beider Gase folgt, welche die normale Differenz von +5,2 Cal. zeigt. — 2. Trimethylenbromid:



3. Perbromide des Propylens und Trimethylens. Bei der weiteren Verb. von Brom mit den Bromiden von Propylen und Trimethylen entwickelt sich ebenfalls Wärme. Es ist daher wichtig, bei diesen Verss. entweder mit genau gleichen Äquivalenten zu arbeiten, oder die Wirkung, die der Überschuss der einen oder anderen der reagierenden Substanzen hervorbringt, genau in Rechnung zu stellen. Diese Erscheinungen sind nicht von Substitutionen bedingt. Nachdem Br₂ auf C₃H₅Br₂ (Trimethylen- oder Propylenbromid) eingewirkt hatte, entfernte Vf. das freie Brom durch eine wss. Lag. von SO₂, u. fand nur etwas weniger Trimethylen- oder Propylenbromid, als anfänglich angewandt worden war. Hätte eine Substitution stattgefunden, so hätte umgekehrt eine mehr oder minder beträchtliche Gewichtsvermehrung eintreten müssen. Die Perbromide, die auf diese Weise entstehen, sind mit den Perbromiden von Wasserstoff oder Kalium oder mit dem krystallisierten Kaliumperjodid vergleichbar.

4. Propylensulfat u. 5. Trimethylensulfat. Vf. suchte beide Verbb. zu erhalten, indem er Propylen, bezw. Trimethylen von konz. Schwefelsäure absorbieren liefs, die sich am Boden einer in das Kalorimeter eingetauchten Röhre befand. Die Verss. gingen nicht ganz glatt, indes giebt doch Vf. die folgenden Werte für die Verb. des Trimethylens u. Propylens mit Schwefelsäure, die der Übersichtlichkeit wegen gleich mit den anderen vereinigt sind.

	Trimethylen	Propylen	Differenz
Bildungswärme aus den Elementen . .	-17,1 Cal.	- 9,4 Cal.	- 7,7
Verb. mit flüssigem Brom	+38,5	+29,1	+ 9,4
Verb. mit flüssiger Schwefelsäure . . .	+25,5	+16,7	+ 8,8
Verb. mit Wasser	+26,7	+16,5	+10,2

Man sieht aus diesen Zahlen, daß die Umwandlung von Trimethylen u. Propylen in isomere Verbb. von sehr ungleicher Wärmeentwicklung begleitet ist, die zwischen 8—10 Cal. schwankt. Der Energieüberschuss, den das Trimethylen im Vergleiche

mit dem Propylen hat, besteht also in den parallelen Verb. beider Gase nicht fort, er verliert sich bei dem Akte der Verb., ohne daß indes die Produkte identisch würden. Aber diese Produkte besitzen fast gleiche Verbindungswärmen aus den Elementen. Fügt man hinzu, daß die Bildung gleichartiger Verb. bei dem Propylen und Äthylen fast dieselben Wärmen entwickelt, so sieht man, daß das Propylen in seiner Konstitution etwas ganz besonderes darbietet. Es steht außerhalb der bis jetzt untersuchten homologen Reihen, von denen es sich durch die ganz besondere, bei seiner Bildung in ihm aufgespeicherte Energie unterscheidet.

In einer mit MATIGNON ausgeführten Arbeit hat Vf. auf ähnliche Verhältnisse zwischen dem Terebenten und seinen Isomeren, Camphen und Citren, hingewiesen, die alle durch die Formel $C_{10}H_{16}$ ausgedrückt werden. Die Bildungswärme des flüssigen Terebentens ist +42 Cal., während sich die des flüssigen Citrens auf +21,7 Cal., die des krystallisierten Camphens auf +27,2 und die des flüssigen Camphens auf 24,0 Cal. erhebt. Das Terebenten enthält also im Vergleich mit seinen Isomeren einen Energieüberschuß äquivalent mit 18 oder 20 Cal. Aber dieser Überschuß verschwindet merkwürdigerweise bei der Verb. der drei Körper mit HCl:

Terebenten	$C_{10}H_{16}$	flüssig	+	HCl	Gas	=	$C_{10}H_{17}Cl$	fest		+38,9	Cal.
Camphen	$C_{10}H_{16}$	"	+	HCl	"	=	$C_{10}H_{17}Cl$	fest		+19,0	"
Citren	$C_{10}H_{16}$	"	+	HCl	"	=	$C_{10}H_{17}Cl$	flüssig		+18,7	"
Citren	$C_{10}H_{16}$	"	+	2HCl	"	=	$C_{10}H_{18}Cl_2$	kryst.		+20,1	× 2.

Das Terebenten entwickelt also bei der Bildung des Chlorhydrats 19—20 Cal. mehr, als die isomeren KW-stoffe, und diese Zahl liegt dem Energieüberschuß sehr nahe, der das Terebenten von den anderen Verb. unterscheidet.

Hieraus folgt, daß die Bildungswärme der isomeren Chlorhydrate aus den Elementen für alle beinahe gleich ist.

Für das Terebenten (krystallisierte Verb.)		+65,1	Cal.
" " Camphen		+64,5	"
" " Citren (flüssige Verb.)		+62,4	"

Das Terebenten besitzt also eine von seinen Isomeren wesentlich abweichende Konstitution. Sein Energieüberschuß, ebenso wie der des Trimethylens, zerteilt sich bei der Bildung von Verb. u. anderen Derivaten, also bei der Bildung von Körpern, auf die sich die Chemiker stützen, um ihre Konstitutionsformeln zu bilden. Vf. betrachtet Trimethylen und Terebenten als ganz neue Typen, die durch ihre Beweglichkeit und ihre Energiereserven charakterisiert sind, und die man als dynamische isomere Verb. bezeichnen kann. (C. r. 118. 1115—23. [21/5.*].) SACHSSE.

R. v. Rothenburg, *Nochmals (n)-Phenylpyrazolon*. Vgl. 94. I. 894, RUHEMANN u. MORRELL (94. I. 1024) u. FRIEDRICH STOLZ (94. I. 581). (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 1265—66. 28/5. [8/5.] Berlin.) FROMM.

W. E. Stone, *Neuere Publikationen über Kohlehydrate*. Vf. giebt eine Übersicht über diese Arbeiten nebst kurzer Inhaltsangabe und Quellennachweis. (Agricultural Science 8. 61—74. Sep. v. Vf.) SACHSSE.

F. Ullik, *Araban*. Vf. hat aus dem sogen. Mark der Zuckerrübe, resp. aus ausgetragtem Rübenbrei oder erschöpften Rübenschnitten, sowie auch aus anderen Materialien eine Substanz dargestellt, die nach ihren charakteristischen Merkmalen als Anhydrid der Arabinose, als *Araban*, $C_5H_8O_4$, angesehen werden muß. Dieselbe bildet eine weiße, amorphe Substanz, in A. unl., in W. ll. Die wss. Leg. reduziert Fehling'sche Leg. nicht und giebt mit den Hydroxyden der Alkalien und alkal. Erden, mit Chlorbarium, neutralem und basischem Bleiacetat keine Ndd., zeigt also den Charakter der Dextrine. Die Substanz giebt sehr schön die TOLLENS'sche Rk.

mit Phloroglucin und Salzsäure und ist optisch aktiv, $[\alpha]_D = -83.9$. Durch verd. Säure wird sie leicht verzuckert und glatt in Arabinose übergeführt. Umgekehrt läßt sich krystallisierte reine Arabinose durch Dehydratation mit konz. Schwefelsäure in Araban umwandeln, das in den meisten Eigenschaften ganz mit dem Araban aus Rüben übereinstimmt, aber in dem Rotationsvermögen sich unterscheidet, sofern es ein sehr hohes Drehungsvermögen nach rechts, $[\alpha]_D = 242.1$, zeigte. Wie HÖNIG und SCHUBERT gezeigt haben, entstehen durch Schwefelsäure aus Stärke, Dextrose u. Cellulose je nach der Temperatur Dextrine von verschiedenem Drehungsvermögen. Eine ganz ähnliche Erfahrung hat auch Vf. bei der Arabinose gemacht, denn er erhielt bei einem weiteren Vers. ein Araban von sonst ganz gleichen Eigenschaften, aber noch höherem Drehungsvermögen, $[\alpha]_D = 264.7$. Ein Araban läßt sich auch aus Traganth darstellen. (Österr.-ung. Z. Zucker-Ind. und Landw. 23. 268—75. 1/6.)

SACHSE.

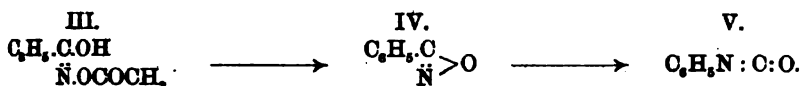
A. Hantzsch, Zur Kenntnis des Urethans. Das Additionsprod. von Urethan zu Chloral wird durch Essigsäureanhydrid in das von MOSCHELES dargestellte Anhydroderivat $\text{Cl}_2\text{C} > \text{C} : \text{N.CO.C}_2\text{H}_5$ übergeführt, das letztere verliert durch Natriumalkoholat HCl und bildet *Dichloräthylurethan*, $\text{Cl}_2\text{C} : \text{C} : \text{NCOOC}_2\text{H}_5$, F. 37°. Glyoxylsäure und Urethan liefern unter dem Einfluß von HCl stets das Kondensationsprodukt $\text{HO}_2\text{C.CH} : (\text{NHCO.C}_2\text{H}_5)_2$, F. 156°. Trichloracetylcyamid bildet mit Urethan ein Öl, aus welchem Anilin und dessen Derivate Trichloressigsäureanilide erzeugen, das p-Nitranilid schm. bei 142°. Mit Oxaläther reagiert Urethan unter dem Einfluß von Natriumalkoholat und bildet *Oxalylidurethan*, $\text{CO.NHCO.C}_2\text{H}_5$, $\text{CO.NHCO.C}_2\text{H}_5$, F. 170°. Brom verwandelt Urethan in Ggw. von Soda in eine Doppelverb., *Dibromamidokohlensäureäther-Bromnatrium*, $4\text{COOC}_2\text{H}_5.\text{NBr}_2 + \text{NaBr}$, F. 136° unter Zers., bei Anwendung von Pottasche entsteht die analoge Brom-Kaliumverb. Durch Ä., CS_2 , Chlf. etc. werden die Doppelverbb. zerlegt und der freie *Dibromamidokohlensäureäther* als gelbrotes, scharf riechendes Öl abgeschieden, welcher durch NH_3 in Urethan u. Stickstoff explosionsartig zers. wird. In Ä. mit Natriumamalgam behandelt, verwandeln sich die Doppelverbindungen in *Monobromäthylidendiurethan*, F. 142—143°, $\text{BrCH}_2.\text{CH}(\text{NHCOOC}_2\text{H}_5)_2$. Demnach hat das Natriumamalgam nicht reagiert, und es ist vielmehr nur der Ä. in Bromaldehyd verwandelt worden, welcher sich mit regeneriertem Urethan verbunden hat. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 1248—54. 28/5. [2/5.])

FROMM.

A. Hantzsch, Über Oxyurethan und einige Reaktionen der Benzhydroxamsäure. Hydroxylamin reagiert in alkoh. Lsg. mit Kohlensäureäther unter Bildung von *Oxyurethan* (I), welcher in seiner tautomeren Form als *Oximidokohlensäure* (II.) beständig sein dürfte:



Oxyurethan ist eine farblose Fl., all. in W., Ä. und A., giebt mit Fe_2Cl_6 eine dunkelviolette Färbung und mit PCl_5 eine chlorhaltige Verb., vielleicht $\text{C}_2\text{H}_2\text{O.CNOH.Cl}$. — Benzhydroxamsäure giebt sowohl mit Acetylchlorid als auch mit Essigsäureanhydrid ein Acetat, $\text{C}_6\text{H}_5\text{C(OH) : NOCOCH}_3$, das nur um 1° höher als die Benzhydroxamsäure schm., aber Fe_2Cl_6 nicht färbt. Durch KOH wird das Acetat glatt verseift durch Kaliumcarbonat dagegen in Diphenylharnstoff verwandelt, während Anilin in der Fl. nachgewiesen werden kann. Vf. nimmt an, daß das Acetat (III.) in Essigsäure und ein Anhydrid (IV.) zerfällt, u. daß das letztere in Phenylisocyanat (V.) verwandelt wird, welcher den Harnstoff liefert:



(Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 1254—57. 28/5. [2/5.] Würzburg.)

FROMM.

M. Konowaloff, Nitrierende Wirkung der Salpetersäure auf die Grenzkohlenwasserstoffe. IV. *Wirkung der Salpetersäure auf Isopropylbenzol.* (Forts. v. 94. I. 464.) Nach GUSTAVSOHN aus C_6H_5 und Isopropyl bei Ggw. von AlBr_3 dargestelltes *Isopropylbenzol* (K. 151—152°) wird, wie früher (93. II. 858) beschrieben, nitriert. Durch Reagieren mit KOH, sowie mit KNO_3 , wird das resultierende schwere Öl als Gemenge von primärem und tertiärem Nitroprodukt erkannt, und zwar löst konz. KOH ein Drittel des Öles. Den ungel. Anteil hält Vf. vorzugsweise für unreines *Phenyldimethylnitromethan*, da er erst über 220° sd.; auch die Analysenresultate kommen der Formel $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}_2$ am nächsten. Bei 40 mm Druck zerfällt das Produkt in zwei Fraktionen, deren obere (151—153°), nahezu $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}_2$, durch wiederholtes Fraktionieren noch weiter gereinigt werden kann, dabei aber immer mehr *Acetophenon* abspaltet, so daß die Menge der niedriger sd. Fraktion (148—150°) zunimmt. D°, des Phenyldimethylnitromethans 1,1148, D²⁰, 1,0996. Die Reduktion wird bewirkt mit Zn-Staub in Essigsäure und A., sowie mit Sn in konz. HCl bei Ggw. von A. Im ersten Falle wird hauptsächlich Acetophenon, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3$ (K. 200—201°), erhalten, im zweiten Falle resultiert vorzugsweise das Amin $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}_2$. — *Phenylisopropylamin*, $K_{1,244}$, 194—195,5°, D°, 0,9560, D²⁰, 0,9424, D²⁵, 0,9390, Brechungskoeffizient n_D , 1,51813°, daraus berechnet die Molekularrefraktion 43,47. Eine starke Base; das HCl-Salz desselben wird in Nadeln oder großen Krystallen des rhombischen Systems erhalten; ll. in A., swl. in Ä. und C_6H_6 , unl. in Pae., F. 235,5°. Das *Chlorplatinat* kristallisiert schwierig aus wss. Leg. — Zur Unters. des Verhaltens von Cymol wird das bei der Darst. von Paratoluylsäure aus Cymol und HNO_3 entfallene vom Vf. aufbewahrte neutrale Nebenprodukt verwandt. Der in KOH unl. Teil des vorliegenden Öles wird mit Zn-Staub in Essigsäure und A. reduziert; es resultieren vorzugsweise neutrale Produkte, unter denen, nach dem K. zu urteilen, *p-Tolylmethylketon*. Nach Abscheidung dieses wird mit KOH ein Körper von stark basischem, dem obigen Amin entsprechenden Charakter (mit den Wasserdämpfen) abdestilliert (K. 210—211°). — *Wirkung der HNO_3 auf Diphenylmethan.* Das Produkt der Rk., mit Na_2CO_3 u. W. gewaschen ein gelbliches Öl, liefert mit KOH ziemliche Mengen eines festen Salzes. Versuche, aus der Leg. dieses durch H_2SO_4 , resp. Essigsäure das freie Nitroprodukt abzuscheiden, mißlingen; durch H_2S wird die Emulsion eines schwach gelblichen Öles abgeschieden, das nach obl. Reinigung farblos, die Zus. $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CHNO}$, aufwie. D°, 1,1690, D²⁰, 1,1727, D²⁵, 1,1690, D³⁰, 1,1652, n_D , 1,58446°, Molekularrefraktion 60,74. Giebt die LIEBERMANN'sche Rk. Das Kalisalz, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CKNO}$, kristallisiert aus h. wss. Leg. im Exsikkator in sehr flachen rhombischen Prismen; die verd. Leg. desselben giebt mit verschiedenen Salzen charakteristische Rkk. Das Cu-Salz, erhalten aus CuSO_4 -Leg. als rötlich-grauer, auch beim Kochen unl. Nd., besitzt die Zus. $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CNO}]_2\text{Cu} + 3\text{H}_2\text{O}$; eine zweite Darst., mit A. und Ä. gewaschen und im Vakuum über H_2SO_4 getrocknet, war wasserfrei; zersetzt sich schon bei 60°. Das mit KNO_3 und H_2SO_4 erhaltene Pseudonitrol zersetzt sich leicht; es kristallisiert *Benzophenon* aus. Br in äther. Leg. reagiert nicht mit der freien Nitroverb., leicht aber mit dem K-Salz desselben unter Bildung des Bromides $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CBrNO}$; feine gelbliche Krystalle, in ätzenden Alkalien ganz unl. In k. A. zwl., scheidet sich aus h. A. in großen Krystallen aus, deren F. 44°, ll. in Ä. u. C_6H_6 ; zerfällt beim Erwärmen *Leg.* unter Bildung von Benzophenon. Die Reduktion des *Diphenylnitromethans* mit Zn-Staub in alkal. Leg. geht ziemlich langsam vor sich; das HCl-Salz des erhaltenenamins bildet lange Nadeln mit dem F. 265°, nach dem Umkrystalli-

sieren und Trocknen bei 120° größere Nadeln mit dem F. 270°; in k. W. swl. Die Base war also das von GOLDSCHMIDT (Ber. Dtsch. chem. Ges. 19. 2130) beschriebene *Benzhydrylamin*. Das *Chlorplatinat* krystallisiert aus h. Lsg. in langen Nadeln, aus k. Lsg. in glänzenden Täfelchen von der Zus. $[(C_6H_5)_2CHNH_2 \cdot HCl]_2 \cdot PtCl_4 + 2H_2O$. Bei der Reduktion des K-Salzes des Diphenylnitromethans mit Zinnchlorid in HCl-Lsg. resultieren Benzhydrylamin, viel NH_3 u. Benzophenon. — Zum Schluss resumiert Vf. die Resultate seiner Arbeiten. Die Salpetersäure nitriert direkt alle Grenzkohlenwasserstoffe, und zwar entgegen der bisherigen Meinung bei ihrer Anwendung in jeder beliebigen Konzentration, wenigstens wo eine der Fettreihe angehörige Seitenkette in Frage kommt; allerdings ist bei schwächerer Säure eine höhere Temperatur erforderlich. Einen großen Einfluss auf die Nitrierung hat der Druck, weshalb Erwärmen im zugeschmolzenen Rohre Bedingung. Auch bei Zimmertemperatur gelingt die Nitrierung bei langer (1—2 Monat) Einw. Die größere oder geringere Zugänglichkeit zur Nitrierung hängt mit der Konstitution des betreffenden Kohlenwasserstoffes zusammen; in jedem Falle übt die HNO_3 zuerst nitrierende, dann erst oxydierende Wirkung aus. Endlich folgen noch einige Betrachtungen, welche die Nitroprodukte, sowie ihre Derivate dem äußeren Habitus und dem Verhalten nach charakterisieren; ein genaueres Eingehen auf dieselben würde hier zu weit führen. (J. Russ. phys.-chem. Ges. [1.] 26. 68—101. [3/3.*] Moskau. Chem. Univ.-Lab.) WIETOL.

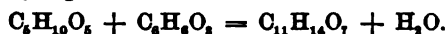
Emil Fischer und Walter L. Jennings, Über die Verbindungen der Zucker mit den mehrwertigen Phenolen. Während aliphatische Alkohole mit den Zuckern durch HCl leicht zu Glucosiden verbunden werden, bleiben die einwertigen Phenole unverändert; dagegen verbinden sich die meisten mehrwertigen Phenole mit den Aldosen bei Ggw. von starker HCl. Resorcin und Pyrogallol liefern mit Glucose u. Arabinose in W. ll. Verb. von ähnlicher Zus. wie die Glucoside. Brenzkatechin reagiert träger, u. Hydrochinon lieferte keine Verb. Orcin wirkt leichter als Resorcin, giebt aber in W. unl. komplexe Derivate; Phloroglucin wird leicht angegriffen, liefert aber nur teerartige Prodd. Je nach der Natur des Phenols sind also die Produkte recht verschieden. Geringer sind die Unterschiede für die verschiedenen Zucker; bei allen einfachen Aldosen tritt scheinbar derselbe Reaktionsverlauf ein. — 1. Derivate des Resorcins. Resorcin verbindet sich mit allen geprüften Aldosen. Genauer untersucht wurden die Derivate der Arabinose und Glucose. Verwendet man gleiche Mol. der Komponenten, so sind die Produkte in W. ll., unl. in A., nimmt man die doppelte Menge Resorcin, so entsteht hauptsächlich ein in A. l. Produkt. Die in A. unl. Verb. sind gleich zusammengesetzt wie die einfachen Glucoside, liefern aber bei der Hydrolyse mit sehr verd. warmen Säuren nur sehr wenig Zucker, sind also wahrscheinlich anders konstituiert. *Arabinose-Resorcin*, aus 1 Mol. Arabinose und 1 Mol. Resorcin durch Einleiten von HCl-Gas in die wässrige Lsg. bei 10° bis zur Sättigung, 15-stünd. Stehenlassen zwischen 0 und 10°, Eingießen in die zehnfache Menge absol. A. etc. Farbloses, lockeres Pulver ohne Geruch, von fadem Geschmack; ll. in W., swl. in A., Ä., Bzl., Chlf. und Essigäther. Zers. bei 275°. Zus.: $C_{11}H_{14}O_6$. Liefert keine Zuckerreaktionen. Wird nicht durch Leimlsg., wohl aber durch zweifach basisches Pb-Acetat und überschüssige $Ba(OH)_2$ -Lsg. gefällt. Liefert scheinbar kein einheitliches Acetylderivat. — Das in Alkohol lösliche *Arabinose-Resorcin* entsteht bei Anwendung von 2 Mol. Resorcin. Kein einheitliches Prod. — Die Verb. der Glucose mit Resorcin sind ähnlich den vorigen, ebenso die Verb. des Resorcins mit Galaktose, Glucoheptose und Xylose.

Erkennung der Kohlehydrate durch Resorcin. *Arabinose- u. Glucose-Resorcin* geben in alkal. Lsg. mit Oxydationsmitteln (PbO_2 , HgO , Ag_2O) eine prächtige fuchsinähnliche Färbung, am schönsten beim Erwärmen mit FEHLING'scher Lösung. Empfindlichkeit für *Arabinose-Resorcin* 1:50 000. Ausführung: 2 ccm der verd. wss. Lsg. der betreffenden Substanz werden mit 0,2 g Resorcin versetzt und dann

unter Kühlung mit gasförmiger HCl gesättigt. War einigermaßen viel Kohlehydrat zugegen, so kann man die entscheidende Probe schon nach 1 Stunde vornehmen, anderenfalls läßt man 12 Stdn. stehen bei Zimmertemperatur, verd. mit W., übersättigt mit NaOH-Lsg. und erwärmt mit FEHLING'scher Lsg., bei Ggw. sehr geringer Mengen des Kohlehydrats, nur mit einigen Tropfen. Es tritt eine rotviolette Farbe ein, die nach einiger Zeit verschwindet. Unl. Substanzen werden fein zerrieben, mit W. übergossen u. nach Zusatz von Resorcin in das k. Gemisch HCl eingeleitet. Vf. haben so außer den einfachen Aldosen Rohr- u. Milchsucker, Maltose, Dextrin, Gummi, Glykogen, Stärke u. Baumwollencellulose in sehr kleiner Menge nachweisen können. Normaler Harn giebt die Rk. sehr stark. Die Probe ist weniger bequem und empfindlich, wie die von MOLISCH, ist aber nützlich da, wo die MOLISCH'sche Probe Zweifel läßt.

Derivate des Brenzkatechins und Orcins. Brenzkatechin-Arabinose: amorphes, schwach graues Pulver, ll. in Wasser, swl. in absolutem Alkohol. Grünfärbung mit FeCl_3 . — Orcin-Glucose: schwach fleischfarbendes Pulver, unl. in Wasser, ll. in Alkalien und A.

Derivate des Pyrogallols:

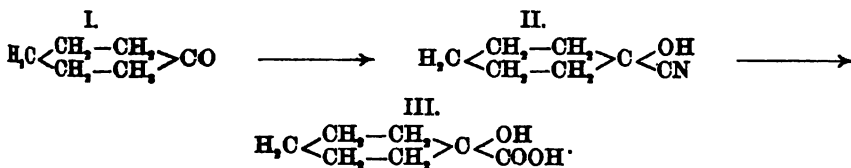


Arabinose-Pyrogallol, fast farbloses, lockeres Pulver, ll. in W., swl. in Eg., A., Ä. und Essigäther; zers. sich, ohne zu schm., bei 240° . FeCl_3 färbt langsam blau. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 1355—62. 28/5. [12/5.] Berlin. I. Chem. Institut der Univ.)

HEFELMANN.

Walter Jones, Ein Reduktionsprodukt von o-Sulfobenzoësäurechlorid. Wie durch die Einw. von Natriumhydrosulfid auf Phthalylchlorid das Thioanhydrid der Phthal-säure, $\text{C}_6\text{H}_4\langle\begin{smallmatrix} \text{CS} \\ \text{CO} \end{smallmatrix}\rangle\text{O}$, entsteht, hoffte der Vf., eine ähnliche Verb. bei Behandlung des Chlorids von o-Sulfobenzoësäure mit Kaliumhydrosulfid darzustellen. Das Kaliumhydrosulfid wirkt aber hierbei nur reduzierend, und es entsteht die Verb. $\text{C}_6\text{H}_4\langle\begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \\ \text{SO}_2 \end{smallmatrix}\rangle\text{O}$. Der nämliche Körper bildet sich bei der Einw. von Zink u. Salzsäure. Er ist unl. in W., l. in A. und Ä. und schmilzt unter Zers. bei $287-289^\circ$. Der Körper vereinigt sich weder mit Alkalisulfiten, noch mit NH_3 , kann also kein Aldehyd der Formel $\text{C}_6\text{H}_4\langle\begin{smallmatrix} \text{COH} \\ \text{SOOH} \end{smallmatrix}\rangle$ sein. Es ist auch das Reaktionsprodukt kein Gemisch zweier isomerer Substanzen, welches man deshalb hätte erwarten können, weil das Chlorid der o-Sulfobenzoësäure, wie früher gezeigt wurde, ein Gemisch zweier isomerer Stoffe ist. (Amer. Chem. J. 16. 366—69. Mai. Purdue Univ.) BODL.

Hans Bucherer, Synthese der Hexahydrobenzoësäure. Das Keton der Pimelinsäure oder Ketoexamethen (I.) nimmt Blausäure auf u. bildet ein Cyanhydrin (II.), welches sich zu α -Oxyhexamethencarbon-säure (III.), F. $106-107^\circ$, verseifen läßt.

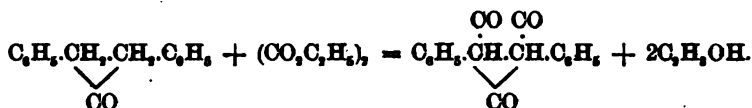


Das Calciumsals der Oxy-säure krystallisiert mit $3\text{H}_2\text{O}$, das Silbersalz fällt in Blätchen aus. Durch Erhitzen mit rotem Phosphor und HJ (D. 1,7) auf $190-200^\circ$ wird die Oxy-säure zu Hexahydrobenzoësäure, F. $30,5-31^\circ$, reduziert. Das Calciumsals der Hexahydrobenzoësäure krystallisiert mit $5\text{H}_2\text{O}$ und verliert an der Luft

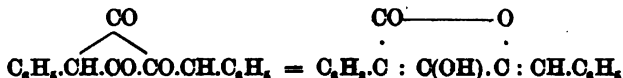
$\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, das Silbersalz bildet farblose Schuppen aus W. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 1230—32. 28/5. [26/4.] Leipzig. I. Techn. Univ.-Lab.) FROMM.

Oechaner de Coninck, *Isomere Nitrobenzoesäure*. Vf. teilt weitere Bestimmungen über die Löslichkeit der drei isomeren Nitrobenzoesäuren in W. mit. Außerdem hat Vf. noch die Einw. gewisser Reagenzien untersucht. Erhitzt man die o-Säure mit konz. Schwefelsäure, so wird dieselbe rasch verkohlt, während die m- und p-Säure gelöst werden, wobei die Fl. entweder farblos bleiben oder höchstens gelb werden. Gegen konz. Salpetersäure verhalten sich die drei Säuren nahezu gleich. (C. r. 118. 1104—5. [15/5.*]) SACHSE.

L. Claisen, *Notiz über die Einwirkung von Oxaläther auf Dibenzylketon*. W. DIECKMANN (94. I. 414) hatte Glutarsäureäther mit Oxaläther zu dem Dicarbonsäureäther des Diketopentamethylens verbunden, eine analoge Synthese hat Vf. vor 4 Jahren bereits mit Th. EWAN (Diss. München 1890) ausgeführt. Oxaläther verbindet sich mit Dibenzylketon bei Ggw. von Na-Äthylat fast quantitativ zu *Oxalyl-dibenzylketon* (*Diphenyltriketopentamethylen*):



Vf. hat bisher über diese Versuche noch nicht berichtet, weil er erst die Konstitution eines Isomeren aufklären wollte, in welche die Verb. glatt übergeht, wenn man sie einige Grade über den F. erhitzt. Das Isomere scheint ein *Oxylakton* zu sein:



und demnach die Muttersubstanz der *Vulpinsäure* oder *Pulvinsäure* zu bilden:



Nach GABRIEL und POSNER (94. I. 1081) enthalten die aus den Ketonen $\text{R} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ dargestellten Isonitrosoketone die Oximidogruppe nicht, wie Vf. u. MAFASSE annahmen, im Methyl-, sondern im Methylenrest. Vf. bemerkt, daß er neuerdings selbst Zweifel an der Richtigkeit der früheren Annahme geäußert habe. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 1353—54. 28/5. [10/5.] Aachen. Organ. Labor. der Techn. Hochsch.)

HEFFELMANN.

C. Paal und F. Kretschmer, *Zur Kenntnis der Amidosulfosäure*. Das Silbersalz der Amidosulfosäure erhalten Vff. aus Silbercarbonat und einer wss. Lag. der Säure durch Fällen mit A. als weiße, lichtbeständige Nadeln, das Kupfersalz aus frisch gefälltem Kupferhydroxyd und wss. Säure durch Einengen der Lag., das Bleisalz mit Hilfe von Bleicarbonat durch Fällung von A. Aus Jodäthyl und dem Silbersalz entsteht der Äthylester der Amidosulfosäure als zähe Fl., ll. in W. u. A., unl. in Ä., welche bei längerem Stehen an der Luft sich in Äthylschwefelsäures Ammon verwandelt. Aus berechneter Menge Anilin und konz. Amidosulfosäurelag. entsteht *amidosulfosaures Anilin*, $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{SO}_3\text{H} \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, F. 148—149°; wird 1 Teil Amidosulfosäure mit 5—6 Teilen Anilin zum Sieden erhitzt, so bildet sich *phenylsulfaminsaures (amidosulfosaures) Ammon*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{SO}_3\text{NH}_2$, weiße Blättchen,

die sich bei höherer Temperatur zers. unter Schwärzung, ll. in heißem W., swl. in heißem A., unl. in Ä., Lg., Essigäther u. Bzl. Ob bei dieser und der im Folgenden zu beschreibenden Rk. primär ein Sulfamid gebildet wurde, welches durch Aufnahme von W., $C_6H_5NH.SO_3NH_2 + H_2O = C_6H_5NH.SO_3ONH_2$, in das Ammonsalz übergeht, oder ob die Basen sich mit der Säure unter Austritt von NH_3 direkt vereinigen, ist noch nicht entschieden. Analog wie Anilin reagiert Phenylhydrazin unter Bildung von *amidossulfosaurem Phenylhydrazin*, F. 124°, und *phenylhydrazidosulfosaurem (benzohydrazosulfosaurem) Ammon*, F. 206°. Das letztere Salz wird von Quecksilberoxyd zu *benzoxazosulfosaurem Ammon*, F. 205°, oxydiert; das Silbersalz der Benzoxazosulfosäure bildet goldglänzende Blättchen, der Äthyläther ein zersetzliches Öl. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 1241—47. 28/5. [1/5.] Erlangen. Chem. Univ.-Inst.)

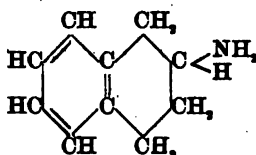
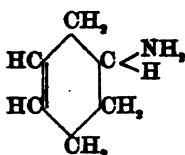
FROMM.

W. A. Noyes und H. H. Ballard, *Über die Nitrite einiger Amine*. Die Nitrite einiger Amine der allgemeinen Form R_2CHNH_2 scheinen durch k. W. nicht zersetzt zu werden, durch Kochen der Lsg. aber in die entsprechenden Alkohole und in ungesättigte KW-stoffe überzugehen. Die Nitrite der „alicyclischen“ Amine sind in sd. W. zersetzlicher als man geglaubt hat.

Das Nitrit des Hexamethylen-diamins (89. II. 742) zersetzt sich durch längeres Kochen der Lsg. in Δ^1 -Tetrahydroanilin [Chloroplatinat, $(C_6H_5NH_2)_2H_2PtCl_6$, F. 210°, blaßgelbe Blättchen aus h. 90° ig. A.], 1,4-Aminohydroxycyclohexan (Chloroplatinat, zitronengelbe Täfelchen) und Dihydrobenzol.

Das Nitrit des Δ^1 -Tetrahydroanilins zersetzt sich in sd. W., aber viel langsamer, wie das des Hexamethylen-diamins.

Δ^1 -Tetrahydroanilin und β -Tetrahydronaphtylamin („alicyclisch“) haben bei Anwendung der KEKULÉ'schen Benzolformel ähnliche Struktur:



Das Nitrit des β -Tetrahydronaphtylamins (F. 137° statt nach BAMBERGER und LODTER F. ca. 160°) zersetzt sich beim Erhitzen auf 100° allmählich, indem während drei Stunden etwa die Hälfte des gesamten Stickstoffs abgegeben wird. Auch eine konz. neutrale Lsg. des Chlorids der Base (F. 242—243°, etwas höher als nach BAMBERGER und LODTER) und Natriumnitrit zersetzen sich auf dieselbe Weise.

Es verhalten sich daher die Nitrite des β -Tetrahydronaphtylamins und des Δ^1 -Tetrahydroanilins ganz gleich, und glauben Vf. nicht, daß man auf diese Weise wertvolle Schlüsse auf die wahre Formel des Benzols schließen kann. Zu Gunsten der zentrischen Formel dieser Körper sprechen diese Verhältnisse nicht.

Da auch beim Erhitzen des Chlorids des 2,5-Diaminohexans (89. I. 281; II. 681) mit Natriumnitritlsg. ziemlich rasche Zers. statt hat, so scheint es, daß die Nitrite der aliphatischen Amine zersetzlicher sind, wie die Nitrite der alicyclischen Amine. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 1449—51. 11/6. [19/5.] Terre Haute, Indiana. U. St. A. Ross Polytechn. Inst.)

WACHTER.

Felix Lengfeld und Julius Stieglitz, *Über Stickstoffhalogenverbindungen. Dritte Mitteilung.* (Forts. von 83. II. 567.) Um den Ersatz des Halogens in Halogenamiden durch organische Radikale weiter zu studieren, haben die Vf. Natrium-

methylat auf p-Nitrobenzbromamid einwirken lassen. Es entstand ein bei 176° schm. hellgelber, krystallinischer Körper der Zus. $C_6H_4N_2O_4$, welcher mit dem aus p-Nitranilin bereiteten *p-Nitrophenylcarbaminsäuremethylläther*, $NO_2.C_6H_4.NH.CO.OCH_3$, identisch ist. Der Äther ist unl. in Lg. und W., wl. in Ä. und Bal. u. verflüchtigt sich bei vorsichtiger Erhitzung ohne Zers. Aus Natriummethylat und Acetobromamid wurde der *Methylcarbaminsäuremethylläther*, $CH_3.NH.CO.OCH_3$, bereitet, welcher K_{100} 55–60° und K_{100} 158° besitzt und mit dem von FRANCHIMONT und KLOBBIE (89. I. 190) bereiteten Produkt identisch ist. (Amer. Chem. J. 18. 370–72. Mai. Chicago.)

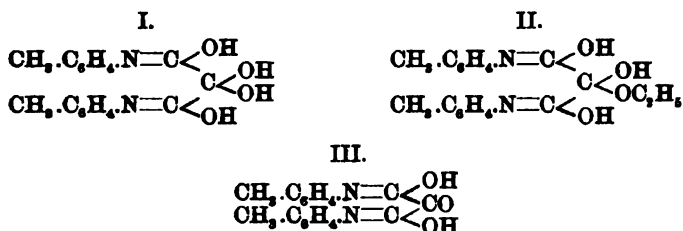
BODLÄNDER.

Eug. Bamberger, *Über das Diazobenzolperbromid*. (9. Mitteil. über Diazoverbindungen.) Wird Diazobenzolperbromid, $C_6H_5N_2N$, mit NaOH unter Eiskühlung $BrBr$, bei bestimmten Konzentrationen behandelt, so kann man dem Gemenge durch Ä. 2,5–3% Nitrosobenzol neben Azobenzol, Nitrobenzol, Carbylamin und Diphenyl entziehen. Der alkal. Leg. kann man entweder in der früher beschriebenen Weise oder nach dem Neutralisieren und Konzentrieren durch Chlorbarium *Diazobenzolsäure*, $C_6H_5NH.NO$, F. 46°, entziehen. Neben der letzteren findet sich o-Nitranilin. Das Bariumsalz der Diazobenzolsäure, welches oben erwähnt wird, liefert, mit H_2SO_4 erwärmt, Nitrosobenzol, ist also durch ein zweites Salz, vielleicht das des *Nitroso-phenylhydroxylamins*, $C_6H_5N.NO$, verunreinigt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 1273 bis 1278. 28/5. [7/5.] Zürich. Chem. analyt. Lab. Eidgen.-Polytechn.) FROMM.

Warren B. Smith, *Über die Additionsprodukte aromatischer Isocyanide*. NEF hat (92. II. 475) der Auffassung Ausdruck gegeben, daß die Isocyanide an den Kohlenstoff der Isocyangruppe zwei einwertige Atome oder Atomgruppen addieren können, und daß demnach die Isonitrile ein zweiwertiges Kohlenstoffatom enthalten. Der Vf. stellte von dem *p-Tolylisocyanid* eine große Anzahl Additionsprodukte dar. Das nach der Methode von HOFMANN dargestellte und gereinigte *p-Tolylisocyanid* hat K_{100} 99°, D_{20}^{25} 0,96 und erstarrt zu einer krystallinen Masse vom F. 21°. Durch Erhitzung des Isocyanids mit einer Leg. der berechneten Menge S in CS_2 auf 120–140° erhält man das *p-Tolylsenföl*, $C_6H_4N:C:S$, dasselbe hat F. 26° und K. 242–243°. Derselbe Körper entsteht auch durch Abspaltung von S aus Verbb. desselben bei Behandlung mit dem Isocyanid, z. B. aus einer Leg. von Brom in Schwefelkohlenstoff, aus vulkanisiertem Kautschuk, aus Schwefelmonochlorid und aus Schwefeldichlorid; bei letzterer Rk. entsteht daneben *p-Tolylimidoacarbonylchlorid*. Durch Addition von H_2S und Merkaptanen zu *p-Tolylisocyanid* entstehen *Thioform-p-toluid*, $CH_3.C_6H_4.N:C<\overset{H}{SH}$, und dessen Äther. Das Thioform-p-toluid, welches durch Einw. einer alkoh. Leg. von H_2S auf das Isocyanid erhalten wurde, bildet farblose Nadeln vom F. 175–176°. Der Äthyläther, $CH_3.C_6H_4.N:C<\overset{H}{SC_2H_5}$, bildet ein hellgelbes, bei 250–252° sd. Öl, das durch wss. HCl in Di-p-tolylformamidinchlorhydrat verwandelt wird. Das Additionsprod. mit Äthylalkohol wurde durch Erhitzung von 5 g p-Tolylisocyanid mit einer Lösung von 1 g Natrium in 20 ccm absolutem Alkohol auf 120° dargestellt. Der *p-Tolylimidoameisensäureäthyläther*, $CH_3.C_6H_4.N:C<\overset{H}{OC_2H_5}$, wurde als angenehm riechendes, hellgelbes Öl vom K_{100} 231–232° erhalten, welches bei 0° zu Krystallen vom F. 8° erstarrt. Bei der Einw. von Methylalkohol auf das Isocyanid entstand hauptsächlich p-Tolylformamidin und nur in geringer Menge ein zwischen 215 u. 220° sd. Öl, welches wahrscheinlich der p-Tolylimidoameisensäuremethylläther war. Bei der Einw. von Natrium in amyl-

alkoh. Lsg. auf das Isocyanid entsteht durch Addition des wasserierenden Wasserstoffs *Monomethyl-p-toluidin*, $C_7H_7NHCH_3$, K. 208°, neben p-Tolylimidoameisensäureamyläther. Mit p-Toluidin reagiert p-Tolylisocyanid sehr heftig, wenn die beiden Körper in Substanz vermischt und auf 200° erwärmt werden. Es entsteht dabei in geringer Menge *Di-p-tolylformamidin*, F. 140°. Ruhiger verläuft die Rk. in alkoh. oder in wa. Lösung.

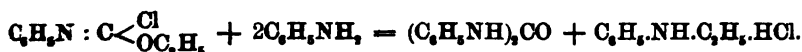
Durch Einw. von Phosgen auf eine gut gekühlte Lsg. von p-Tolylisocyanid in Ä. und Kochen des Prod. mit W. entsteht *Mesoxal-p-toluidhydrat* (I.). Der Körper verliert beim Erhitzen allmählich W. und hinterläßt einen bei 187° schm. Rückstand. Krystallisiert man das Prod. der Einw. von Phosgen auf p-Tolylisocyanid aus verd. A. um, so entsteht das Alkoholat II. Dasselbe verliert beim Erhitzen auf 130° Alkohol und geht in das bei 187° schm. *Mesoxal-p-toluid* (III.) über, welches mit



Phenylhydrazin ein nicht näher untersuchtes Reaktionsprodukt giebt. Aus Benzoylchlorid und p-Tolylisocyanid entsteht das bei 111–113° schm. *Benzoylformo-p-toluid*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N : C < \begin{array}{l} OH \\ CO \cdot C_6H_5 \end{array}$. Bei der Einw. von Acetylchlorid wird p-Tolylisocyanid

in *Brenztraubensäure-p-toluid*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N : C < \begin{array}{l} OH \\ COCH_3 \end{array}$, F. 108°, verwandelt. Dieser Körper polymerisiert sich sehr leicht unter Bildung eines bei 193–194° schm. Prod. der gleichen Zus. Mit Phenylhydrazin giebt das Brenztraubensäure-p-toluid das bei 204° schm. Phenylhydrazon, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N : C.OH$, $C_6H_5.NH.N : C.CH_3$. Daß die für die beschriebenen Verbb. angegebene Konstitution die richtige ist, geht aus ihrer Analogie mit den von NEF untersuchten Aniliden und o-Toluiden hervor. — Mit Ameisensäure giebt p-Tolylisocyanid das bei 54° schm. *Formo-p-toluid*. Durch Erhitzung von p-Tolylisocyanid im geschlossenen Rohr auf 210–225° wurde es in p-Tolyleyanid, F. 27°, K. 213–214°, verwandelt. Mit Cyansilber reagiert p-Tolylisocyanid unter Bildung eines Doppelsalzes, welches durch W. bei der Umkrystallisation zersetzt wird.

Die durch Addition von Chlor zu Isocyaniden oder durch Einw. von Chlor auf Senföle entstandenen alkylierten Imidophosgene verhalten sich dem Phosgen analog und reagieren wie dieses mit Natriumalkoholaten. Bei mäßiger Einw. wird nur ein Atom Chlor durch Alkoxygruppen ersetzt, bei energischerer Einw. beide. Es wurden so dargestellt: *Phenylimidochlorameisensäurediäthyläther*, $C_6H_5 \cdot N : C < \begin{array}{l} Cl \\ OC_2H_5 \end{array}$, ein farbloses Öl vom D¹⁵. 1,144 und K₁₁. 105°. Die Verbindung reagiert mit Anilin nach der Gleichung:



Durch allmähliches Eingießen einer Lsg. von Phenylimidophosgen in A. und Ä. in eine alkoh. Lsg. von 2 Mol. Natriumäthylat und Erwärmen auf 50° wurde der *Phenylimidocarbonsäurediäthyläther*, $C_6H_5 \cdot N : C < \begin{array}{l} OC_2H_5 \\ OC_2H_5 \end{array}$, ein farbloses Öl vom K₁₁. 122°

und K_{100} . 245°, erhalten. In analoger Weise entstehen der *Phenylimidochlorameisensäuremethylläther*, K_{10} . 104°, K_{100} . 215°, der *Phenylimidocarbonstdimethylläther*, K_{10} . 123,5°, und der *Phenylimidochlorameisensäurephenylläther*, K_{10} . 168°, F. 43°. (Amer. Chem. J. 16. 372—93. Mai. Chicago.) **BODLÄNDER.**

Hugo Eckenroth u. Karl Kock, Zur Kenntnis des thiokohlensäuren Diphenylesters. Bei der Einwirkung von Thiophosgen auf Phenolnatrium entsteht leicht das *Diphenylthiocarbonat*, $C_6H_5O.CS.O.C_6H_5$; dasselbe bildet weiße Blättchen vom F. 106°, ist unl. in W., ll. in A., Ä., OS, etc., und sd. unter teilweiser Zers. bei 336—340°. Bei Erhitzung mit Brom und etwas W. auf 120° geht der Thioester in *s-Dibromdiphenylthiocarbonat*, $C_{12}H_{10}O_2SBr_2$, über; weiße, seidglänzende Nadeln vom F. 177°. Durch NH_3 und Aminbasen wird das Diphenylthiocarbonat analog dem Diphenylcarbonat in Thioharnstoffe und zusammengesetzte Thioharnstoffe umgewandelt. Die Rk. verläuft nach dem Schema:



Dargestellt wurden Thioharnstoff, Thiocarbonilid, o- und p-Ditolythioharnstoff und α - und β -Dinaphtylthioharnstoff. Der Versuch, durch Einwirkung von Natriumäthylat auf Diphenylthiocarbonat zur Thioalicylsäure zu gelangen, schlug fehl; es entstehen bei der Rk. nur Äthylsulfid, Phenolnatrium und CO_2 . Erhitzt man ein Gemisch gleicher Moleküle Diphenylthiocarbonat u. Thiocarbonilid, so destilliert bei 190—200° ein Gemisch von Phenylsenföl und Phenol, welches nach längerem Stehen weißes, bei 147° schm. Krystalle von *Phenylthiocarbaminsäurephenylester*, $C_{11}H_{11}NSO$, absetzt. Bei der Einw. von p-Ditolythioharnstoff entsteht nur das Gemisch des bei 26° schm. p-Tolylsenföles mit Phenol, ohne daß die zweite Phase der Reaktion, die Bildung des p-Tolylthiocarbaminsäurephenylesters, eintritt. Durch Kupferoxyd läßt sich Diphenylthiocarbonat nicht entschwefeln, wohl aber durch Quecksilberoxyd, wobei das bei 78° schm. Diphenylcarbonat entsteht. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 1368—71. 18/5. Ludwigshafen a. Rh.) **BODLÄNDER.**

Guerbet, Darstellung der Salze und Ester der Campholsäure. Vf. hat die krystallisierten Salze von Ca, Sr, Ba, Mg, Zn, Cu, Ni und Co dargestellt und ferner die folgenden Ester: *Methylester*, K. 208°, *Äthylester*, K. 320°, *Isopropylester*, K. 228°, *Isobutylester*, K. 250°, *Amylester*, K. 263—265°, *Phenylester*, F. 20°, K. 405°. Bei Einw. von Anilin auf Campholsäureanhydrid erhielt Vf. *Campholsäureanilid*, $C_{10}H_{11}O.NH.C_6H_5$, farblose Nadeln, die bei 91° schm. Bei Einw. von Phenylhydrazin auf Campholsäureanhydrid entsteht das *Hydrazid* $C_{10}H_{11}NO$, das aus sd. A. in farblosen, kleinen Nadeln krystallisiert, die bei 17,1° schm. Löst man Cyansilber auf Campholylchlorid einwirken, so erhält man *Campholyleyanid*, einen weißen Körper von campherartigem Geruch, der aus Ä. in großen, rechtwinkeltigen Tafeln krystallisiert, die bei 33° schm. und dann bei 227° sd. Durch Einw. von Na auf Campholylchlorid erhält man *Dicampholyl* ($C_{10}H_{11}O$)₂, große citronengelbe Krystalle, die bei 90° schm. und bei 330—335° unter teilweiser Zers. schm. Na-Amalgam in Ggw. von W. verwandelt das Dicampholyl in einen einatomigen A. $\angle \begin{smallmatrix} C_{10}H_{11}O \\ C_{10}H_{11}O \end{smallmatrix}$, der aus Alkohol in kleinen, prismatischen Blättchen krystallisiert, die bei 50° schm. Bei Oxydation dieses Alkohols erhält man wieder Dicampholyl. Essigsäureanhydrid giebt mit dem A. das entsprechende Acetat $C_{22}H_{32}O_4$, das in kleinen, farblosen Nadeln krystallisiert, die bei 54° schm. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] 11. 419—20. 20/5. [13/4.°] ausführlich 486—91. und 491—96.) **SACCHSE.**

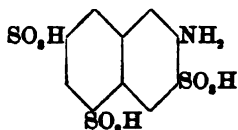
Guerbet, Darstellung der Campholsäure. Man bringt in einen Kolben 500 g Campher, 40 g Natrium und 500 ccm Xylol des Handels. Der Kolben wird mit einem aufsteigenden Kühler versehen u. dann über freiem Feuer bis zur beginnenden

Rk. erhitzt. Sobald die Rk. wieder ruhiger geworden ist, erhitzt man weiter bis zur vollständigen Lag. des Na, kehrt den Kühler um und destilliert im Vakuum, wobei man im Ölbad nach und nach auf 200° erhitzt. Man läßt dann den Kolben verschlossen abkühlen, zerbricht ihn und bringt seinen Inhalt in einen Autoklaven oder in Röhren, die man dann zuschmilzt. Man kann die Röhren möglichst vollstopfen, so daß jede 50—60 g Substanz enthält, nur muß man so rasch wie möglich machen, um die Oxydation zu vermeiden. Man erhitzt alsdann 24 Stunden lang auf 280—290° und wirft die klebrige M. in h. W., worauf man eine braune Lag. erhält, auf der eine schwärzliche Fl. schwimmt, die man durch Dekantation trennt. Zu der wss. Lag. setzt man dann HCl, bis sich CO₂ entwickelt, die Fl. ist alsdann gegen Phenolphthalein kaum alkal. Es scheidet sich eine gelbbraune, klebrige Masse ab, die oben aufschwimmt, und die man entfernt. Die Fl. ist nun etwas getrübt, aber wenig gefärbt, man leitet einen CO₂-Strom ein, der zunächst etwas klebrige Substanz, dann immer reinere und reinere Campholsäure fällt. Diese Fällung wird durch Kühlung mit Eis beschleunigt. Die klebrige Substanz wird in Natron gelöst, und die Lag. wird successiv mit HCl und mit CO₂ behandelt, wobei man eine neue Menge Campholsäure erhält. Bei Behandlung von Campholsäure mit konz. HJ im zugeschmolzenen Rohre erhielt Vf. *Hexahydromesitylen* und *Pseudokumol*. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] 11. 426—33. 20/5.)

SACHSSE.

O. Dressel u. R. Kothé, *Über einige Sulfierungen in der Naphtalinreihe* (Aussage von der Armstrong'schen Sulfierungsregel). Vff. kommen durch die im Folgenden beschriebenen Rkk. zu den Schlüssen: 1. Die von ARMSTRONG und WYNNE aufgestellte Sulfierungsregel, „daß eine Sulfogruppe nicht in o-, peri- oder p-Stelle zu einer bereits vorhandenen eintritt“, hat keine allgemeine Gültigkeit. — 2. Wanderungen von Sulfogruppen im Naphtalinkern sind bei höherer Temperatur auch in Ggw. von SO₂ möglich. — 3. Die 2-Amidogruppe vermag unter Umständen die Sulfogruppe in 4-Stellung zu dirigieren. — 4. β -Naphtol und β -Naphtylaminsulfosäure, die eine Sulfogruppe in α -o-Stellung zur Oxy- oder Amidogruppe enthalten können, alle diese Sulfogruppen beim Kochen mit verd. Mineralsäuren wieder abspalten. — Bei der Behandlung von 2-Naphtylamin-7-sulfosäure mit kalter rauchender H₂SO₄ entstehen drei Sulfosäuren, welche durch die Löslichkeit ihrer Kaliumsalze getrennt werden: 2-Naphtylamin-1.7-disulfosäure, deren normales Kaliumsalz mit 3H₂O krystallisiert, welche in mineralaurer Lag. über eine ll. Diazoverb. in 2-Naphtol-1.7-disulfosäure übergeht, u. welche über die Diazoverb. u. die Hydrazindisulfosäure in Naphtalin-1.7-disulfosäure übergeführt wird. Das Chlorid der letzteren Säure schm. bei 122—123° (ARMSTRONG und WYNNE geben 122,5° an). 2-Naphtylamin-4.7-disulfosäure wird aus der Mutterlauge der vorhergehenden Disulfosäure gewonnen, ihr saures Natriumsalz krystallisiert mit 1H₂O, ihr neutrales Bariumsalz ist wl. in h. W., wird die vorherbeschriebene Säure in eine Disulfosäure übergeführt, so liefert sie Naphtalin-1.6-disulfosäure, deren Chlorid bei 129° schm. 2-Naphtylamin-5.7-disulfosäure wird aus den Mutterlängen der vorhergehenden Säure gewonnen, ist identisch mit der von ARMSTRONG und WYNNE erhaltenen Säure; das aus dieser Säure gewonnene Chlorid der Naphtalin-1.3-disulfosäure schm. bei 138°. — Bei der Sulfierung der 2-Naphtylamin-3.7-disulfosäure bei 80° entsteht 2-Naphtylamin-1.3.7-trisulfosäure, deren saures Natriumsalz mit 4H₂O krystallisiert, und welche durch Kochen mit verd. HCl in die Ausgangssäure unter Abspaltung von H₂SO₄ zurückverwandelt wird. Wird die Sulfierung statt bei 80° bei 120—130° vorgenommen, so entstehen drei neue Säuren. 2-Naphtylamin-3.6.7-trisulfosäure, deren saures Natriumsalz mit 3H₂O krystallisiert und wl. in W. ist, welche über die Diazoverb. in die 2-Naphtol-3.6.7-trisulfosäure und über die Hydrazinverb. in die Naphtalin-2.3.6-trisulfosäure (F. des Chlorids 202°) übergeht. 2-Naphtylamin-3.5.7-trisulfosäure findet sich in den Mutterlängen der vorhergehenden Säure, ihr neutrales Natriumsalz kry-

stallisiert mit $5\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Über die Hydrazinverb. wird sie in eine Trisulfosäure, deren Chlorid bei $165\text{--}166^\circ$ schm., verwandelt. Da dieser Trisulfosäure die Stellung 1.3.7 zukommt, so erteilen Vf. der Aminsulfosäure die Formel:



Aus der 2-Naphtylamin-3.6.7-trisulfosäure bildet sich sekundär ein Sulfierungsgemisch, 2-Naphtylamin-1.3.6.7-tetrasulfosäure, welche beim Kochen ihrer sauren Lösung in die Trisulfosäure zurückverwandelt wird, und deren neutrales Bariumsalz mit $6\text{H}_2\text{O}$ krystallisiert. — Bei der Sulfierung der 2-Naphtol-

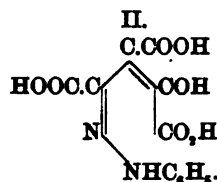
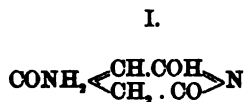
7-sulfosäure mit konz. H_2SO_4 auf dem Wasserbade entsteht 2-Naphtol-3.7-disulfosäure, welche schon von WEINBERG, ARMSTRONG u. WYNNE beschrieben wurde, verwendet man Schwefelsäurechlorhydrin bei Eiskühlung, so entsteht 2-Naphtol-1.7-disulfosäure, deren Kaliumsalz mit $1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ krystallisiert, welche durch NH_3 in die 2-Naphtylamin-1.7-disulfosäure übergeht und mit verd. Säuren die 1-Sulfogruppe abspaltet. Wird bei der Sulfierung der 2-Naphtol-7-sulfosäure rauchende H_2SO_4 bei $80\text{--}90^\circ$ verwendet, so entsteht 2-Naphtol-1.3.7-trisulfosäure, welche mit verd. Mineralsäuren die 1-Sulfogruppe abspaltet und durch weiteres Sulfieren bei $120\text{--}130^\circ$ in 2-Naphtol-1.3.6.7-tetrasulfosäure übergeht. Durch Kochen mit 10% HCl verliert die Tetrasulfosäure die 1-Sulfogruppe und verwandelt sich in 2-Naphtol-3.6.7-trisulfosäure, welche durch NH_3 in 2-Naphtylamin-3.6.7-trisulfosäure übergeführt werden kann. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 1193—1210. 28/5. [14/4.] Elberfeld. Lab. d. Farbenfabr. vorm. FR. BAYER & Co.)

FROMM.

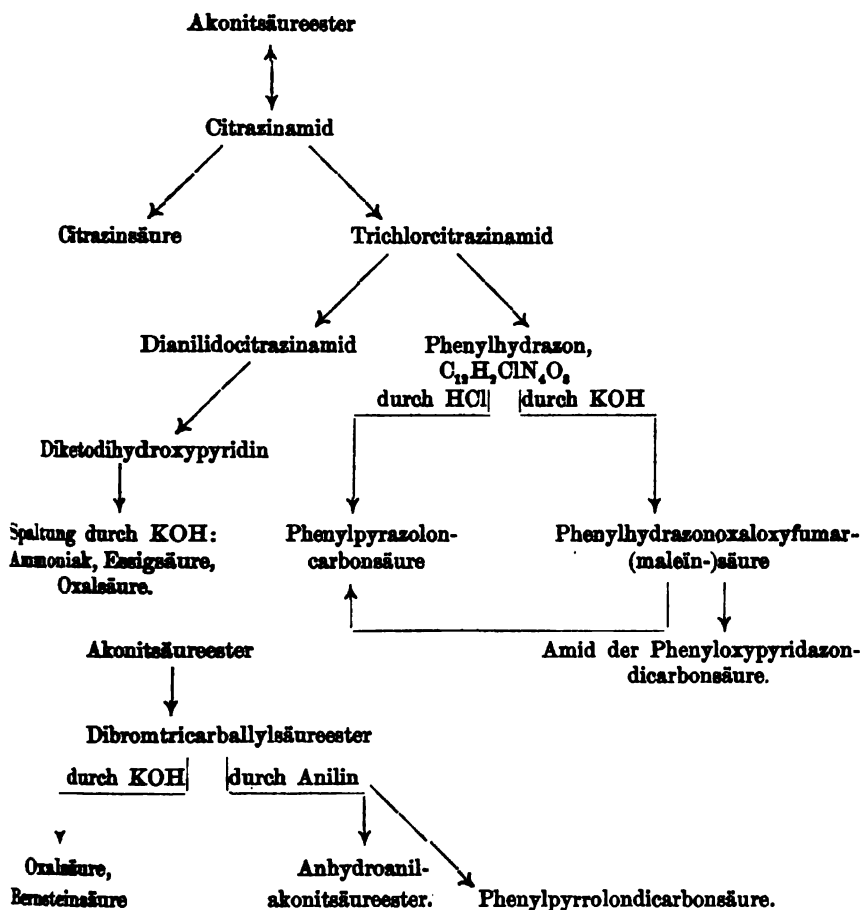
H. Wichelhaus, *Krystallform des β -Methylnaphtalins*. Vf. teilt die von Dr. A. FOCK ausgeführten Messungen sublimierter Krystalle mit, ohne bisher sichere Schlüsse aus dem Vergleich der Formen des Methylnaphtalins mit denen des Naphthalins ziehen zu können. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 1247. 28/5. [1/5.]) FROMM.

S. Ruhemann, *Weitere Studien in der Pyridinreihe*. Von der Aconitsäure ausgehend, lassen sich folgende stickstoffhaltige Ringsysteme darstellen (siehe auf folgender Seite stehende Tabelle).

Die Transformationen des Citrazinamids (I.) (Vf. und ALLHUSEN (94. I. 632) lassen sich unter der Annahme von Bindungsverschiebungen erklären, u. passen sich die Resultate sowohl der zentrischen wie der Diagonalformel des Pyridins unter der Annahme an, daß die betreffenden inneren Bindungen mit den peripherischen zu Doppelbindungen zusammentreten können.

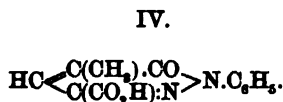
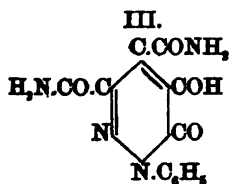


Wie schon mitgeteilt, wird das Phenylhydrazon des Ohlordiketohydroxyisonikotinamids, $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{ClN}_4\text{O}_2$ (s. o. Tabelle) durch Alkalien unter Spaltung des Ringes (Einfluß der dem Stickstoff benachbarten negativen Gruppen) in *Phenylhydrazaconoxaloxylfumar-(malein)-säure* (II.), $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{N}_4\text{O}_6$ (F. 130° unter Gasentwicklung, gelbl. Nadeln, sehr ll. in W., Ä., A.) übergeführt. Letztere Tricarbonsäure liefert das *Silbersalz*, $\text{C}_{11}\text{H}_7\text{Ag}_3\text{N}_4\text{O}_6$, und außer der durch Erhitzen mit W. erfolgenden Spaltung in Oxalsäure und Phenylpyrazoloncarbonsäure eine andere Umwandlung, indem ihr Methyl-ester (zähe Masse) mittels konz. Ammoniak in das *Amid* der *Phenylhydroxypyridazon-dicarbon-säure* (III.), $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_4$ (F. $237\text{--}238^\circ$, farbl. Nadeln aus h. W.) übergeht.



Beim Erhitzen von Citrazinamid mit Kalilauge im geschlossenen Rohr auf 150° findet unter Zers. Bildung von Akonitsäure, C₈H₆O₆ (Z. 187°) statt.

Das aus dem Methyldioxypyridin gewonnene Phenylhydrazon, C₁₁H₁₁N₂O₂ (Z. 240°, gelbrote Nadeln, wl. in A., ll. in h. Eg.) wird durch Erhitzen mit Kalilauge in die Phenylmethylpyridazoncarbonsäure, (1.5.6.3) (IV.), C₁₁H₁₀N₂O₃ (F. 216°, farblose Nadeln, l. in sd. W.), resp. deren Kaliumsalz und Ammoniak zersetzt.



Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 1266—73. 28/5. [7/5.] Cambridge. Gonville-Caius College.)
WACHTER.

W. Marckwald, *Untersuchungen in der Pyridinreihe*. Gelegentlich der Mitteilung über die Darst. bisher unbekannter Amidoderivate des Pyridins wies Vf.

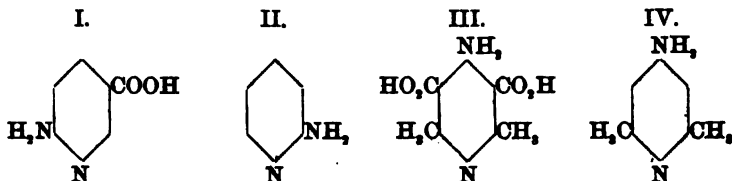
(93. II. 819) darauf hin, daß das Stickstoffatom im Pyridinring einen ähnlichen Einfluß auf den Eintritt und die Reaktionsfähigkeit der Substituenten ausübt, wie ein sehr stark negativer Atomkomplex im Benzolringe. Das Halogen in den α - und γ -Chlorverbh. der Pyridinbasen ist besonders dann leicht beweglich, wenn sich zu ihm in o- oder p-Stellung noch andere negative Substituenten (z. B. COOH) befinden. (S. u. Verhalten der α' -Chlornikotinsäure gegen Ammoniak.)

Wie die Amidoderivate des Benzols besonders leicht Substituenten aufnehmen, so wird auch infolge der Anwesenheit der Amidogruppe aus dem Amidolutidin leicht ein Mono- und Dibromsubstitutionsprod. erhalten.

Die Amidopyridine gestatten den Eintritt der Nitrogruppen, und ferner werden aus den Nitroamidopyridinen durch Umwandlung der Nitrogruppe, resp. Amidogruppe bisher unzugängliche Pyridinderivate gewonnen.

β -Amidopyridin verhält sich gegen salpetrige Säure wie aromatische Amidoverbb., α - und γ -Amidopyridine werden in verd. Säuren nicht, wohl aber in konz. Schwefelsäure glatt diazotiert. Die Diazoverbb. lassen sich jedoch nicht fassen, sondern zersetzen sich unter Stickstoffentwicklung mittels Eis zu Oxyverbh., mittels Äthylalkohol zu Äthoxyverbh., mittels konz. Salzsäure zu Chlorverbh. Einige Amidopyridine geben auch in konz. salzsaurer Lsg. mit Nitriten unter sofortiger Stickstoffentwicklung Chlorverbh. Die α - und γ -Amidopyridine zeigen demnach schon in der Kälte glatt die Rkk., welche die aromatischen Diazoverbb. beim Kochen der Lsgg., und zwar häufig nur als Nebenrkk., eingehen. Gegen Amylnitrit sind die Amidopyridine indifferent.

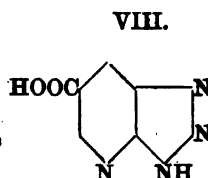
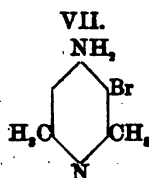
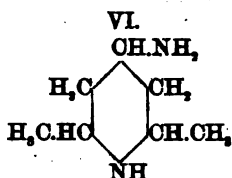
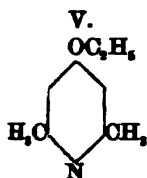
Verbh.: α' -Amidonikotinsäure, (I.), $C_6H_5N_2O_2$ (F. über 300° , verfilzte Nadeln, swl., giebt mit Säuren und Basen Salze), erhalten aus α' -Chlornikotinsäure mittels konz. wss. Ammoniak bei ca. 170° , giebt u. a. das Chlorid, $C_6H_5N_2O_2.HCl$ (weiße Nadeln, ll. in W.), das Pikrat, $C_6H_5N_2O_2.C_6H_5N_3O_7$ (F. 248° , gelbe Nadelchen), das Kaliumsalz, $C_6H_5N_2O_2K$ (fächerförmige Krystalle, all. in W.). Beim Erhitzen bis zur Zersetzungstemperatur wird die Amidonikotinsäure in CO_2 u. α -Amidopyridin, (II.), $C_6H_5N_2$ (K. 204° ; F. 56° , schillernde Blättchen aus h. Lg.; einbasisch; stark alkalisch), gespalten. Die Salzbildung findet bei letzterem am Nitrilstickstoff statt, so daß der basische Charakter der Amidogruppe im Amidopyridin durch das benachbarte N-Atom ebenso paralysiert wird, wie im o-Nitrilanilin durch die NO_2 -Gruppe. Das α -Amidopyridin giebt u. a. das Platindoppelsalz, $(C_6H_5N_2)_2.H_2PtCl_6$, ferner mit Benzoylchlorid das α -Benzoylamidopyridin, $C_6H_5N.NH.CO.OH$ (F. 165° , Nadeln aus A.; l. sich in starken SS. zu meist wenig beständigen Salzen), mit Phenylsenföl beim Kochen der alkoh. Lsgg. s - α -Pyridylphenylthioharnstoff, $C_6H_5.NH-CS-NH.C_6H_5N$ (F. 168° , weiße Spiesse aus sd. A.; basisch).



2. γ -Amido- $\alpha\alpha'$ -lutidin- $\beta\beta'$ -dicarbonsäure, (III.), $C_8H_8N_2O_4$ (F. 263° unter CO_2 -Entw., Nadeln aus h. W.; wl. in k. W.), schwach basisch; mit starken Säuren durch W. teilweise zerlegbare Salze bildend, z. B. das Chlorid $C_8H_8N_2O_4.HCl$; gegen Basen wie eine starke Säure sich verhaltend und mit denselben saure und neutrale Salze gebend, z. B. $C_8H_8N_2O_4K$, (weiße Krystalle, stark alkal. Rk.), $C_8H_8N_2O_4K$ (weiße Krystalle, neutrale Rk.), wird aus Chlorlutidindicarbonsäure mittels Ammoniak bei 130° als saures Ammoniumsalz, $C_8H_8N_2O_4.NH_4$, erhalten u. geht bei ihrem F. unter

Abspaltung der beiden Carboxyle in γ -Amido- $\alpha\alpha'$ -lutidin, (IV.), $C_8H_{10}N$, (F. 186°, K. 246°, durchsichtige, lange Nadeln aus h. W.), über.

Das γ -Amido- $\alpha\alpha'$ -lutidin reagiert alkalisch, bildet mit einem Äquivalent der Säuren meist schön krystallisierende Salze, z. B. das Chlorid $C_8H_{10}N_2.HCl$ (weiße Nadeln), giebt mit Essigsäureanhydrid γ -Acetamido- $\alpha\alpha'$ -lutidin, $C_8H_{12}N.NH.CO.CH_3$, (F. 113°, Krystalle, ll. in A., Chlf.; wl. in Ä., Lg.; mit W. Nadeln eines Hydrates vom F. 78°), das, seinerseits alkalisch reagierend, mit Säuren Salze, z. B. das Pikrat $C_8H_{12}N.O.C_6H_4N_3O_7$, (F. 97—98°, gelbe Kryställchen) liefert. In konz. H_2SO_4 diazotiert und die Leg. in absol. A. gegossen, resultiert unter stürmischer Stickstoffentwicklung aus dem γ -Amidolutidin das Äthoxylutidin, (V.), $C_8H_{11}NO$ (K. 207°, wasserhelle Fl. von pyridinartigem Geruch; alkalisch; identisch mit dem Körper von CONRAD und EPSTEIN), welches gut krystallisierende Salze liefert.



Reduktionsversuche. Durch Reduktion obiger Basen zu den Amidopiperidinen zu kommen, gelang nur beim γ -Amidolutidin, und zwar nach der LADENBURG'schen Methode mit Natrium in alkoh. Leg. Als Hauptprod. entsteht hierbei $\alpha\alpha'$ -Lupetidin, $C_8H_{11}N$ (K. 130°, LADENBURG), in geringerer Menge γ -Amido- $\alpha\alpha'$ -lupetidin, (VI.), $C_8H_{11}N_2$ (K. 195—196°, visköse, farbl. Fl., stark alkalisch, riecht piperidinartig, mit W. mischbar u. sich damit erhaltend). Derivate des letzteren: a. Platindoppelsalz, $C_8H_{11}N_2.H_2PtCl_4$ (orangerote Krystalle); — b. Pikrat, $C_8H_{11}N_2.2C_6H_4N_3O_7$, (Z. ca. 220°, gelbe Krystalle).

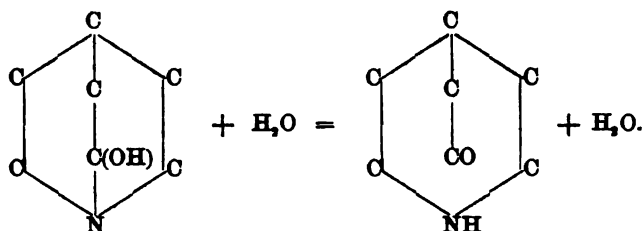
Bromsubstitutionsprod.: 1. β -Brom- γ -amido- $\alpha\alpha'$ -lutidin, (VII.), $C_8H_8N_2Br + H_2O$ (F. 89°, verfilzte, weiße Nadeln; wasserfrei, F. 129°; von alkal. Rk.; zll. in h. W., alkal.), aus γ -Amidolutidin mittels äquiv. Menge Br. — 2. $\beta_1\beta_2$ -Dibrom- γ -amido- $\alpha\alpha'$ -lutidin, $C_8H_8N_2Br_2$, (F. 152°, weiße Nadeln aus h. verd. A.; schwach alkal.), giebt, in konz. H_2SO_4 diazotiert, mit W. $\beta\beta'$ -Dibrom- $\alpha\alpha'$ -lutidon, $C_8H_8ONBr_2$, (weiß, krystallin.; s. auch CONRAD und GUTHZET, 87. 333).

β -Nitro- α -amidonikotinsäure, $C_8H_8N_2O_4$ (F. 280°, unscharf, gelbe, mikr. Nadelchen, wl.), erhalten aus dem Nitrat der Amidonikotinsäure und konz. H_2SO_4 (fünffache Menge) durch Erwärmen bis 100°, bildet mit Basen gut krystallisierende Salze, führt durch Diazotieren in konz. H_2SO_4 und Gießen der Masse auf Eis zu β -Nitro- α -oxynikotinsäure, $C_8H_8N_2O_4$ (F. gegen 250° unter Zers., gelbe, mikr., federförmige Krystalle aus h. W.; mit zwei durch Metalle vertretbaren Wasserstoffatomen), und wird am besten durch Sn und HCl zu $\alpha\beta$ -Diamidonikotinsäure, $C_8H_8N_2O_4 + H_2O$ F. über 300°, grünes Krystallpulver, aus sehr verd. Essigsäure, schwach sauer, resp. basisch, mit Säuren wohl charakterisierte Salze gebend), reduziert. Letztere wird als Orthodiamin mittels salpetriger Säure in $\alpha\beta$ -Azimidonikotinsäure, (VIII), $C_8H_8N_2O_4 + H_2O$ (Z. gegen 270°, verfilzte, weiße Krystalle aus h. W.; starke Säure, zweibasisch), umgewandelt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 1317—39. 28/5. [7/5.*] Berlin II. Chem. Univ.-Lab.)

WACHTER.

W. v. Miller und Rohde, Zur Konstitution des Cinchonins. Mit der von den VII für die sogen. zweite Hälfte der Chinaalkaloide aufgestellten Formel (84. I. 1056) fesselt sich u. a. die Bildung des Methylcinchonins aus dem Jodmethylat des Cinchonins durch Hydrolyse in einfacher Weise erklären. Der hierbei zur Bildung kommende Carbonsäurestoff konnte durch Hydrazonbildung nachgewiesen werden. Ebenso ge-

lang diese hydrolytische Aufspaltung beim Cinchonin selbst. Wird dasselbe (75 g) in einer Lsg. von 150 g 50%ig. Essigsäure u. 900 g W. 24 Stunden lang am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt, so erhält man nach dem Übersättigen mit Alkali in fast quantitativer Ausbeute das erwartete Spaltungsprod. in Form eines noch nicht analysierten Öles, welches ein Hydrazon bildet u. dasselbe Verhalten zeigt, wie es beim Methylcinchonin beobachtet wurde. In dem vorliegenden Spaltungsprod. müßte aber noch außer dem Carbonyl eine Imidgruppe vorhanden sein, wie nachfolgendes Bild es verlangt.



Diese Imidgruppe konnte nachgewiesen werden, indem es gelang, durch Methylierung zum Methylcinchonin zu kommen. (Ber. Deutsch. chem. Ges. 27. 1279—81. 28/5. [10/5.] München. Chem. Lab. d. kgl. techn. Hochschule.) MEYER.

C. Tanret, *Reklamation in beug auf das Pseudopelletierin*. Vf. protestiert gegen die von CIAMICIAN und SILBER (94. I. 41) vorgenommene Umwandlung der Bezeichnung Pseudopelletierin, die von TANRET eingeführt wurde, in Granatonin. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] 11. 422—23. 20/5.) SACHSSE.

St. Bondsynaki und L. Zoja, *Die Oxydation der Eiweißstoffe mit Kaliumpermanganat*. Eine frühere, im Jahre 1885 von MALY veröffentlichte Arbeit über dasselbe Thema war die Veranlassung zu der folgenden Unters. Vff. versuchten dabei keineswegs, den stufenweisen Abbau der Eiweißmoleküle zu verfolgen, sondern beschränkten sich nur auf die Unters. des ersten Oxydationsproduktes, der MALY'schen *Oxyprotsulfosäure*. Zur Darst. derselben wurden die nach dem Verf. von HOFMEISTER erhaltenen Eieralbuminkrystalle benutzt u. im übrigen wesentlich nach den Angaben von MALY verfahren. Als Mittelzahlen aus mehreren Analysen fanden die Vff. die folgenden Zahlen, unter die zum Vergleiche die von MALY erhaltenen gestellt sind:

	C	H	N	S	O
Vff.	50,73	7,02	14,70	—	—
MALY	51,21	6,89	14,59	1,77	25,54.

Die Annahme von MALY, daß bei der Oxydation von Eiweiß zu Oxyprotsulfosäure keine C-Abspaltung und nur eine O-Aufnahme stattfindet, scheint den Vff. nicht unwahrscheinlich. Dies wird auch bestätigt durch das Verhältnis des C-Gehaltes zum N-Gehalte, das Vff. für Oxyprotsulfosäure (3,45) wenig verschieden von demjenigen fanden, das sich aus ihren Eieralbuminanalysen ergeben hatte. Weitergehende Schlüsse lassen sich nicht ziehen. Die bloße Annahme indes, daß das Oxydationsprodukt ein einheitlicher Körper ist, und daß es das ungespaltene Eiweißmolekül beibehalten hat, führt auf den Gedanken, daß verschiedene Eiweißarten bei der gleichen Behandlung verschiedene Oxydationsprodukte liefern können. Vff. haben daher auch noch Hämoglobin und Casein derselben Oxydation mit Permanganat unterworfen und teilen ihre analytischen Resultate mit, aus denen indes bestimmte Schlüsse nicht gezogen werden. (Ztschr. physiol. Chem. 19. 225—38. 19/5. Basel. Lab. v. BUNGE.) SACHSSE.

F. Mittelbach, *Die spezifische Drehung des Fibrinogens*. Die von **HERRMANN** unternommenen Verss. zur Bestimmung der spezifischen Drehung des Fibrinogens hatten wegen der unzulänglichen Methoden zur Herstellung spontan nicht gerinnender Fibrinogenlösungen zu keinem zuverlässigen Resultate geführt. Nachdem aber **ARRHUS** in der Entkalkung ein Mittel kennen gelehrt hat, das Blut flüssig zu erhalten, war die Möglichkeit geboten, diese Verss. mit mehr Aussicht auf Erfolg aufzunehmen. Auf die sehr ausführliche Beschreibung der Darstellung des Fibrinogens können wir hier nicht näher eingehen, u. wir beschränken uns daher auf die Angabe des Schlussergebnisses. Bei vier Verss. mit stets frisch bereiteten Lsgg., von denen jede erst genau auf ihre Eigenschaften und Reinheit geprüft worden war, ergaben sich folgende Werte für $[\alpha]_D$:

—53,9° —54,1° —51,5° —50,6°.

Das Mittel sämtlicher Bestimmungen beträgt —52,5°. Die nicht geringen Abweichungen der einzelnen Werte von einander erklären sich wohl zur Genüge aus der nur geringen Konzentration der Fibrinogenlsgg. (Ztschr. physiol. Chem. 19. 289 bis 298. 19/5. Prag. Med.-chem. Inst. von **HUPPERT**.) **SACHSSE**.

Erich Harnack, *Zur Frage des kristallisierten und aschefreien Albumins*. Vf. klärt ein Missverständnis auf, das **BONDZYNSKI** und **ZOJA** in ihrer kürzlich (94. I. 637) veröffentlichten Abhandlung zu einigen Bemerkungen Veranlassung gegeben hatte. Da jene Bemerkungen unwesentlicher Natur waren, so fehlen sie in dem oben citierten Referat der Abhandlung von **BONDZYNSKI** und **ZOJA**, und wir können uns daher bei **HARNACK**'s Erklärung dagegen auch nur mit einem Hinweis begnügen. (Ztschr. physiol. Chem. 19. 299—300. 19/5.) **SACHSSE**.

Gärungschemie und Bakteriologie.

A. Béchamp, *Gärung der Bernsteinsäure und Brenzweinsäure*. In Ggw. von überschüssiger Kreide und von ein wenig Fleisch entsteht aus der Bernsteinsäure ohne die geringste Spur eines brennbaren Gases nur Kohlensäure und Propionsäure. Man erhält 61,5%, der angewandten Bernsteinsäure in Form von Propionsäure, während die Gleichung:



62,5%, verlangt. Die Brenzweinsäure zerfällt unter denselben Bedingungen nach der Gleichung:



ohne wahrnehmbare Bildung einer flüchtigen Säure. (Bull. Soc. Chim. Paris 11. 418. 20.5. [13/4.].) **SACHSSE**.

Ferdinand Hüppe, *Der Nachweis des Choleragiftes beim Menschen*. Vf. betrachtet das Choleragift als ein Eiweißderivat, welches in der Reihe sehr hoch steht und sich ähnlich den Albumosen und Peptonen verhält, von diesen bis jetzt nicht zu trennen und zu unterscheiden ist, außer dadurch, daß es aktiv ist, u. daß seine Giftwirkung durch Binden an Säuren und Temperaturen von 60° und darüber vernichtet wird. Die Fähigkeit der Reduktion der Nitrate durch Cholera bacillen war vollständig unabhängig von der Virulenz und Giftigkeit derselben. Wurden dabei die Eiweißkörper durch NH_4 -Salze oder Amide ersetzt, so konnte trotz vorhandener Virulenz u. Giftwirkung niemals Nitrit gefunden werden. Die sog. Cholera rotreaktion reicht zum Nachweise nicht immer aus, weil diese Rk. nur bei einem bestimmten Verhältnisse von Nitrit und Indol eintritt.

VIRCHOW hatte schon 1848 beobachtet, daß der Choleradarminhalt mit HNO_3 , eine Rosafärbung giebt. Nach Vf. tritt die Rotreaktion niemals bei Verwendung reiner HNO_3 oder von anderen Säuren im Stuhl u. Darminhalt ein, sondern nur bei Verwendung von N_2O_5 -haltiger HNO_3 , und selbst dies nicht einmal in allen Fällen. Im typischen Darminhalt fand sich nie N_2O_5 oder Nitrit vor, womit die EMMERICH'sche Erklärung des Choleraodes als N_2O_5 -Vergiftung fällt (93. II. 332). Vf. erzeugt im Darminhalt von Choleraerkrankten und an typischer Cholera Gestorbenen einen Nd. Derselbe enthielt einen Körper, welcher im Einklange mit den Experimenten über Cholera die typischen Symptome dieser Krankheit auslöste, u. welcher sich in bezug auf den Ort seiner Bildung im Darmlumen u. den Darmepithelien, ferner bezüglich seiner Aufnahme in den Körper u. seiner Ausscheidung aus dem Körper so verhielt, daß alle klinischen Symptome der reinen unkomplizierten Fälle dadurch eine ausreichende Begründung erfahren. Fällt man den Harn von Choleraerkrankten mit A. aus, so läßt sich im Nd. das Cholera toxin ebenfalls nachweisen. (Berl. klin. Wchschr. 31. 395—400. 427—31. Prag.)

PROSKAUER.

Hans Aronson, *Weitere Untersuchungen über Diphtherie und das Diphtherie-antitoxin* (94. I. 1062). Vf. immunisierte Rinder, Ziegen, Pferde, Schafe u. Hunde, indem er zunächst hintereinander ansteigende Mengen von einer mehrwöchentlichen Diphtheriebouillonkultur, die eine Stunde auf 70° , dann von solcher, die auf 62° erhitzt war, injizierte, worauf die Giftzuführung nach und nach gesteigert wurde. Die Giftigkeit der Kulturen kann man, wie bereits viele andere Bakteriologen vorher gezeigt haben, durch Sauerstoffzufuhr steigern. Die weiteren Vers. über den antitoxischen Wert des Serums immuner Tiere lehnen sich im allgemeinen an die Angaben von BEHRING u. EHRLICH an. (Berl. klin. Wchschr. 31. 425—27. Berlin.)

PROSKAUER.

Hans Aronson, *Weitere Untersuchungen über Diphtherie und das Diphtherie-antitoxin*. Die vorliegende Abhandlung beschäftigt sich mit der Darst. des Antitoxins in fester Form aus Blutserum oder aus der Molke. Hierzu benutzt Vf. die Fähigkeit des Aluminiumoxydhydrates (93. I. 213), das Diphtheriegift u. das Antitoxin zurückzuhalten. Es werden 100 ccm Blutserum mit 100 ccm W. versetzt, hierauf mit 70 ccm 10%iger Aluminiumsulfatlsg. und so viel NH_3 (5%iges), daß das $\text{Al}(\text{SO}_4)_3$ größtenteils gefällt wird, die Rk. jedoch schwach sauer bleibt. Der Nd. enthält 96% des Antitoxins; andere kolloide Ndd. wirken wie das Thonerdehydrat. Schüttelt man die Ndd. längere Zeit und wiederholt mit schwach alkal. Legg., so geht das Antitoxin wieder in Lsg. Aus letzterer fällt man es mit A. oder Ammonsulfat aus oder gewinnt es in fester Form durch Eindampfen im Vakuum bei 45°C . Der Aschengehalt der Substanz beträgt 3—5%; ihr Wirkungswert ist ungefähr 100 mal so stark; als das Ausgangsmaterial. Schließlich geht Vf. auf die praktische Verwertung des so gewonnenen Antitoxins ein. (Berl. klin. Wchschr. 31. 453—56. Berlin.)

PROSKAUER.

Claudio Fermi und Leone Pernossi, *Über das Tetanustgift. Vergleichende Studien mit Berücksichtigung anderer Gifte und Enzyme*. In Ergänzung ihrer früheren Mitteilung (94. I. 969) teilen Vf. ausführlich ihre Versuchaprotokolle mit. (Z. Hyg. 18. 385—444. Hyg. Inst. Rom.)

PROSKAUER.

W. Kedrowski, *Über zwei Buttersäure produzierende Bakterienarten*. Aus zwei Mischungen, von denen die eine nach der gebräuchlichen Vorschrift für die Darst. der Buttersäure aus Rohrzucker, Weinsäure, Käse, ranziger Rahmbutter u. gesäuerter Milch bei Ggw. von CaCO_3 bereitet war, die andere aus Milchsäurelsg., einem Überschuß von Kreide, fauliger Käsemilch und ranziger Sahnebutter bestand, wurden zwei verschiedene Arten von anaëroben Bakterien gezüchtet. Der in der ersteren Lsg. vorhandene Bacillus ähnelt sehr dem PASTEUR'schen Buttersäurebacillus. Der zweite Anaërobe ist etwas länger und dicker, als der erstere; beide erzeugen Buttersäure.

Charakteristisch ist ihr Verhalten in Milch. (Z. Hyg. 16. 444—57. Pathol.-Anatom. Inst. Moskau.) PROSKAUER.

Basil Kluczenko und Ludwig Kamen, *Die Cholera in der Bukowina im Jahre 1893*. Aus diesem Aufsätze, welcher die verschiedenen Choleraherde u. ihren Zusammenhang beschreibt, heben wir das für die chemischen Interessenten Wichtige hervor. Die mikroskopischen, aus den Dejekten hergestellten Präparate sind in vielen Fällen so beschaffen, daß man schon aus ihnen allein auf das Vorhandensein asiatischer Cholera mit Sicherheit schließen kann. Die Vorkultur in 1%iger Peptonkochsalzlag. (93. II. 88) ist ein ausgezeichnetes Auskunftsmittel, um den Cholera-vibrationen das für die Plattenaussaat so vorteilhafte Überwiegen über die Darmbakterien zu verschaffen. Dieses Überwiegen kann sich bis zum Vorhandensein fast in Reinkultur steigern, ist aber von der Dauer des Aufenthaltes der Peptonkultur im Brutschrank abhängig. Es empfiehlt sich, schon nach 6 Stunden von der Oberfläche der Peptonröhren mikr. und kulturelle Prüfungen anzustellen. Die Indolreaktion hat in keinem Falle im Stiche gelassen, sofern Reinkulturen (was bekanntlich Herr **LEBERREICH** bei seinen Kritiken über die KOCH'sche Cholera-diagnose außer Acht gelassen hat. D. Ref.) im Peptonwasser hierzu verwendet wurden. Die Anlage von Agarplatten befürworten Vff. nur da, wo die Cholera-bacillen in der Peptonlag. sich in besonders reichlichem Maße entwickelt hatten. Dahingegen sind die Gelatineplatten infolge des charakteristischen Aussehens der Cholera-kolonien u. der sicheren Isolierung der Kommabacillen für einen strikten Nachweis derselben unentbehrlich. Das Tierexperiment halten Vff. zwar für ein wünschenswertes, jedoch nicht für ein unzweifelhaftes Moment der bakteriolog. Diagnostik. Die hohe diagnostische u. deshalb auch gewiß ätiologische Bedeutung der Cholera-bacillen wird durch die Unters. der Vff. von neuem bestätigt; dieselben halten das KOCH'sche Verf. (93. II. 88) für ein verlässliches, welches sie in keinem Falle im Stiche ließe, wohl aber in kürzester Zeit eine sichere Diagnose zuließe. (Z. Hyg. 16. 482—504. Czernowitz.) PROSKAUER.

H. Leo und R. Sondermann, *Zur Biologie der Cholera-bacillen*. Zweck vorliegender Arbeit war, den Einfluß der Galle, des Harnstoffes und Borax auf die Cholera-bacillen zu studieren; die beiden letzteren deshalb, weil der Harnstoff bei der Anmie der Cholera-kranken im Darm auftreten kann, und der Borax wegen seiner bekannten günstigen Beeinflussung dyspeptischer Erscheinungen.

Was die Galle anbetrifft, so zeigte sich ein bemerkenswerter Unterschied, je nachdem der Gehalt des festen, bezw. flüssigen Nährbodens ein beträchtlicher oder nur von geringer bis mittlerer Größe war. In letzterem Falle war ausnahmslos nicht nur keine Entwicklungshemmung, sondern im Gegenteil eine sehr deutliche Begünstigung des Wachstumes der Kommabacillen konstatiert. Auf den gallehaltigen Nährböden waren die Kolonien früher zu erkennen und entwickelten sich vor allem in viel ausgedehnterem Maße, als auf den mit unvermischter Gelatine beschickten Kulturplatten. Diese Begünstigung des Wachstumes bezieht sich auf Konzentrationen bis zu 50% Galle; bei höherem Gehalt tritt zwar Entwicklungshemmung ein, aber keine Abtötung. Beide letzteren Eigenschaften kommen auch der reinen Galle zu. Vff. schiebt diese Verschiedenheit des Wachstumes bei wechselnder Menge von Galle dem Alkalitätsgrade des Nährbodens zu, insofern, als durch die mittleren Konzentrationen der Nährboden eine für die Cholera-bacillen geeignete Alkalität besitzt, bei größeren Gallenmengen jedoch zu stark alkal. wird. Von den Gallenbestandteilen wird wohl den gallensauren Salzen der entwicklungshemmende Einfluß zugeschrieben werden müssen.

Harnstoff ergab schon bei einem Gehalte von 1,45% in der Nährgelatine eine deutliche Entwicklungshemmung, die bei höherem Gehalte noch zunahm. 10%ige Harnstofflag. tötete innerhalb 1½ Stde. die Cholera-bakterien ab; 5%ige Bouillon-harnstofflag. vernichtet sie in 20 Stunden.

Eine mit Borax statt mit Soda alkal. gemachte Nährgelatine war ungeeignet für die Cholera bacillen bei 1 : 1000 Boraxgehalt. Eine 0,5%ige Boraxbouillon vernichtete die Bacillen in 20 Stunden. (Z. Hyg. 16. 505—12. Med. Klin. Bonn.) PROSK.

B. Körber, *Studien über die Verteilung der Bakterienkolonien in Esmarch'schen Rollröhrchen*. Diese Studien führten zunächst zu dem Ergebnisse, daß die Verteilung der Keime in Erde und auch in gut geschütteltem W. eine gleichmäßige ist, sofern Abweichungen bis zu 3% bei einer quantitativen Bestimmung zugelassen werden. Das Zentrifugieren bedingt eine gleichmäßigere Verteilung der Gelatine im Röhrchen, als dieses beim Botieren mit der Hand erreicht werden kann; beim Zentrifugieren genügt ein Auszählen von 10%, aller im Röhrchen vorhandenen Quadrate zur Ermittlung des richtigen Mittels. Für eine genaue Zählung sind Röhrchen erforderlich, die einen sich gleich bleibenden inneren Durchmesser, kreisförmigen Querschnitt, flachen Boden und steil verengten Hals besitzen. In solchen Röhrchen müßte die Verteilung der Gelatine nach dem Zentrifugieren eine völlig gleichmäßige in allen Teilen sein, und könnte das Auszählen von Quadraten an jeder beliebigen Stelle des Röhrchens erfolgen. (Z. Hyg. 16. 513—50. Hyg. Inst. Dorpat.) PROSKAUER.

W. Kruse, *Kritische und experimentelle Beiträge zur hygienischen Beurteilung des Wassers*. Die vom Vf. angestellten Betrachtungen, die in einzelnen Punkten nicht zu billigen und sogar geeignet sind, die an und für sich schwierige Beurteilung des Wassers noch mehr zu erschweren, gipfeln in folgenden Thesen: 1. Die Ergebnisse der Prüfung des zum Genuß bestimmten W. durch die Sinne (Gesicht, Geruch, Geschmack, Temperatursinn) sind von nicht zu unterschätzender hygienischer Bedeutung. — 2. Die chem. Unters. hat entschieden geringen Wert u. ist für die praktische Hygiene fast entbehrlich. Nur die Härtebestimmung ist von Nutzen, da der Gehalt des Wassers an Erdsalzen gesundheitlich nicht indifferent ist und direkt durch seine ökonomischen Beziehungen das hygienische Interesse in Anspruch nimmt. In besonders verdächtigen Fällen ist die Prüfung auf chemische (metallische) Gifte notwendig, die organ. Stoffe des W. sind hingegen als unschädlich zu betrachten. — 3. Die gewöhnliche bakteriologische Wasseranalyse berechtigt nicht zu zuverlässigen Schlüssen bezüglich der gesundheitlichen Zulässigkeit eines W. Die absolute Keimzahl, die Zahl der verschiedenen Arten, der vermutliche Nachweis spezifischer Bakterien als Indikatoren menschlicher Abfallstoffe, alles das sind höchst trügerische Kriterien. Nicht zu entbehren ist dagegen die bakteriologische Zählmethode bei der Kontrolle der Leistungen von Einrichtungen zur Reinigung von W. (namentlich Filter im Großen u. Kleinen). — 4. Die Unters. des W. auf Krankheitserreger, insbesondere auf Cholera- und Typhusbakterien, besitzt ein hohes wissenschaftliches Interesse. Indessen hat man trotz der Vervollkommenung der Methodik auf den Nachweis derselben nicht zu warten, um ein W. für infektionsverdächtig zu erklären. Die Möglichkeit oder Wahrscheinlichkeit, daß solche Mikroorganismen in das W. hineingelangt sind, muß dazu genügen, da experimentell feststeht, daß die Lebensfähigkeit der genannten Parasiten im W., den früheren Vorstellungen entgegen, eine recht bedeutende ist. — 5. Wesentlich entscheidend für die hygienische Beurteilung eines W. ist die sorgfältige Berücksichtigung des Ursprunges der Wasserquelle und der zur Entnahme des W. dienenden Anlage. (Dieser Punkt verdient in der That am meisten betont zu werden. Zur Feststellung des Ursprunges des W. ist in den meisten Fällen die chemische Analyse unentbehrlich. D. Ref.)

6. Es ist ganz dringend zu wünschen, daß die alte Tradition, nach der man W. durch Chemiker und Apotheker oder durch bakteriologische Laboratorien beurteilen läßt, einer richtigen Anschauungsweise Platz mache. Nur hygienisch gebildete Sachverständige sind dazu berufen. (Der Begriff „hygienisch gebildete Sachverständige“ ist nicht genügend definierbar. Vgl. hierzu die Abhandlung von KOCH 93. II. 227.)

— 7. Die Hauptforderung, die von der Hygiene an eine Wasserversorgung zu stellen ist, ist die, daß entweder ein von Infektionsstoffen freies W. gewählt wird und die Entnahmestelle gegen Verunreinigung mit solchen geschützt ist, oder daß die Reinigung des W. durch besondere, mit der Entnahme verbundene Einrichtungen die Gewähr leistet, daß Infektionsstoffe dadurch ausgeschlossen werden. Der erste Weg ist der sicherere. — 8. Für zentrale Wasserversorgungen wäre daraus zu folgern, daß man vom filtrierten Flusswasser, wenn möglich, zum Grund- oder Quellwasser überginge. Man erreicht dadurch den doppelten Vorteil, daß man das W. nicht nur zu einem gesunden Nahrungsmittel, sondern zu einem wirklichen Genußmittel macht. Die aus dem Eisengehalt manchen Grundwassers sich ergebenden Schwierigkeiten lassen sich gerade bei zentralen Versorgungen durch neuere Enteisungsverfahren heben. — 9. Für die lokale Wasserversorgung kommt vom hygienischen Standpunkt allein diejenige durch Brunnen (oder Cisternen) in Betracht. Auf die Anlage derselben ist mehr als bisher auch von sanitätpolizeilicher Seite aus zu achten. Von Rohrbrunnen ganz abgesehen, sind auch für Kesselanlagen verschiedene Systeme angingig. — 10. Zwar ist die Beschaffung des Gebrauchswassers hygienisch nicht als unwesentlich anzusehen, immerhin spielt das Trinkwasser bei Infektionen eine bei weitem wichtigere Rolle. Aus praktischen Gründen empfiehlt es sich, die prinzipiell berechnete Gegnerschaft gegen eine gemischte Wasserversorgung nicht allzuweit zu treiben.

Bei Besprechung der chemischen Analyse des Wassers legt Vf. unter anderem einen großen Wert auf den Härtegrad des W. Eine hohe Härte wird als schädlich erklärt; beim Drohen einer Epidemie kann den an ein hartes W. nicht gewöhnten Personen dadurch eine Gefahr erwachsen, daß durch Hervorrufung einer Magen- u. Darmverstimmung eine Disposition zur spezifischen Erkrankung erzeugt werden kann. Es wird dann die Bedeutung des NH_3 , N_2O_3 , der N_2O_5 , der Chloride, Sulfate, organischen Stoffe u. dgl. m. in einer etwas einseitigen Weise behandelt. (Z. Hyg. 17. 1—58. 35. [15/12.] 93. Hyg. Inst. Breslau.)

PROSKAUER.

Johannes Petruschky, *Untersuchungen über Infektion mit pyogenen Kokken. I. Blutuntersuchungen bei lebenden Kranken.* In Fällen akuter Infektion mit pyogenen Kokken können die Infektionserreger (nach den vorliegenden Beobachtungen weit häufiger Streptokokken als Staphylokokken) im Strome des lebenden Blutes in gewisser Zahl vorhanden sein, und zwar auch in solchen Fällen, die nicht tödlich verlaufen. Die Zahl der Keime ist in der Regel nicht so groß, daß die kulturelle oder mikroskopische Unters. einzelner Blutstropfen schon ein positives Resultat erwarten läßt; es müssen einige Kubikzentimeter Blut, die man mit Hilfe steriler Schröpfköpfe entnimmt, hierzu verwendet werden. Die pyogenen Kokken gehen bei der Gerinnung des Blutes in das sich abscheidende Serum mit über. Bei Injektion des Serums in die Bauchhöhle von weißen Mäusen (0,5—2,0 ccm) gehen die Tiere bei Ggw. hochvirulenter Streptokokken an Septikämie zu Grunde; das Blut der Tiere enthält die Streptokokken. Neben den Tiervers. empfiehlt sich das kulturelle Verf. auf Blutagar (93. I. 911), bezw. Bouillon, in die man die Gerinnung einimpft. Das letztere Verf. zeigt am besten das etwaige Vorhandensein langer Kettenkokken an; das erstere erfüllt seinen Zweck fast nur bei reichlichem Vorhandensein von Staphylococcus aureus im Blute.

Der Ausgang einer septischen Infektion hängt ab von dem Sitz und der Art der Infektion, der Virulenz der infizierenden Kokken, der individuellen Widerstandsfähigkeit des Erkrankten und von bereits vorher bestehenden Erkrankungen. Kulturelle Unterschiede zwischen Streptokokken verschiedener Herkunft finden sich zuweilen, doch sind dieselben nicht ausreichend zur Begründung der Annahme verschiedener Arten langer Streptokokken. Dagegen finden sich ganz außerordentliche Unterschiede in der Virulenz der Streptokokken für weiße Mäuse. Erysipel am Kaninchenohr läßt sich auch durch Streptokokken, die von Sepsis puerperalis stammen, erzeugen,

vorausgesetzt, daß dieselben einen entsprechenden Virulenzgrad besitzen. Eine Immunität der Mäuse, welche die Injektion von Blut Sepsiskranker überlebten, konnte nicht konstatiert werden. (Z. Hyg. 97. 59—116. 8/5. [27/2.] Inst. f. Infektionskrankh. Berlin.)
PROSKAUER.

Isaëff u. Ivanoff, *Untersuchungen über die Immunisierung des Meerschweinchens gegen den Vibrio Ivanoff*. IVANOFF hat einen choleraähnlichen Vibrio entdeckt, welcher sich im mkr. Bilde, besonders durch die Neigung, längere, ziemlich fein spiralförmige Fäden zu bilden, vom KOCH'schen Kommabacillus unterscheidet, in vielen Beziehungen diesem aber sehr ähnelt. Immunisiert man Tiere gegen diesen Vibrio, so hat das Blut der betreffenden Tiere ausgesprochene baktericide Eigenschaften. Letztere erhält dasselbe schon 24 Stunden nach der ersten Schutzimpfung. Die auffallend schützende Wirkung des Blutes der mit Vibrio IVANOFF immunisierten Meerschweinchen gegen die Cholerainfektion zwingt zu der Annahme, denselben als einen sehr nahen Verwandten der KOCH'schen Kommabacillen zu betrachten, wenn derselbe nicht etwa, wie spätere Immunisierungsversuche wahrscheinlich erscheinen lassen, mit diesen sich identisch erweisen sollte. (Z. Hyg. 17. 117—29. 8/5. [29/3.] Inst. f. Infektionskrankheiten. Berlin.)
PROSKAUER.

Kasimir von Chomski, *Bakteriologische Untersuchungen des Grund- u. Leitungswassers der Stadt Basel*. Veranlassung zu diesen Unterss. gaben die in Basel, besonders in einer Kaserne und in einer Fabrik im Jahre 1890 häufig vorgekommenen Typhusfälle. Die in letzterer beobachteten Typhusfälle machen es wahrscheinlich, daß der Genuß von Milch die Ursache dazu war, denn in derselben wurden Bact. coli comm. gefunden u. dadurch ist eine Verunreinigung mit Fäkalmassen nicht ausgeschlossen. Eine solche Annahme war um so wahrscheinlicher, weil der Milchlieferant der Fabrikanstalt auch zugleich die Abfuhr der Abtrittgruben besorgte.

Vf. beschreibt die Baseler Bodenverhältnisse und kommt auf Grund seiner bakteriologischen Unterss. bezüglich des Grundwassers zu denselben Ergebnissen, wie andere, daß nämlich das Grundwasser einer bevölkerten Stadt bakterienarm sein kann, vorausgesetzt, daß es vor direkter Verunreinigung geschützt, u. die filtrierenden Schichten gut genug sind. Was das Baseler Leitungswasser anlangt, welches sich aus Tage- und Quellwasser zusammensetzt, so konnte Vf. im Verlaufe von einer bis zwei Wochen plötzliche Anschwellungen in der Keimzahl von unter 100—300 u. bis auf über 2000 im Kubikzentimeter feststellen. Mit dieser Vermehrung war auch eine solche in der Artenzahl verbunden. Es müssen an dieser Erscheinung sich oft wiederholende, plötzlich zu stande kommende Verunreinigungen des Quellwassers die Schuld tragen, was sich bei den obwaltenden meteorologischen Verhältnissen sehr gut annehmen läßt. Der Boden, aus dem das Quellwasser stammt, bietet wegen seiner steinigigen Beschaffenheit Gelegenheit zur Bildung von Fugen und Rissen und besitzt aus diesem Grunde keine genügende Filtrationskraft. Ein positiver Beweis, daß das Grundwasser die Ursache der Typhusepidemie war, wird nicht erbracht. (Z. Hyg. 17. 130—63. 8/5. [22/2.] Pathol.-anat. Inst. Basel.)
PROSKAUER.

E. Bernh. Fischer, *Ergebnisse einiger auf der Planktonexpedition ausgeführten bakteriologischen Untersuchung der Luft über dem Meere*. Die Unterss. wurden nach dem PETRI'schen Verf. (87. 1318) ausgeführt. Zur Aussaat wurde eine agarhaltige Gelatine angewandt, zu deren Bereitung statt der Rindfleischbouillon das Fleisch grüner Heringe verwendet wurde. Das Wasser an der Meeresoberfläche erwies sich infolge der bakterienvernichtenden Wirkung des Sonnenlichtes als keimarm. Die Luft auf hoher See in einiger Entfernung vom Lande war keimfrei. (Z. Hyg. 17. 184—93. Kiel.)
PROSKAUER.

O. Voges, *Über die intraperitoneale Cholerainfektion der Meerschweinchen*. Es gelang, durch Übertragung von Peritonealexsudat eines im vierten PFEIFFER'schen

Cholera stadium erlegenen Tieres eine unbegrenzte Reihe von Meerschweinchen zu töten, sobald die injizierte Dosis grösser war, als die Menge, welche durch die bakteriziden Kräfte des Tieres vernichtet wird. Die Grenze scheint für die benutzte Cholerakultur zwischen 0,04 und 0,025 ccm Exsudat pro 100 g Tier zu liegen. Die dabei auftretenden Erscheinungen hält Vf. nach Vers. mit anderen Bakterien nicht für eine den Cholerabacillen spezifische Eigenschaft. Bei intraperitonealer Einspritzung von Papayotin in Bouillon trat ebenfalls Temperaturabfall und der Tod ein, ohne daß nach der Injektion, wie bei der bacillären Einw., eine Temperaturerhöhung erfolgte. Die Tiere ließen sich nicht gegen Papayotin immunisieren, waren auch gegen die Cholerainfektion nicht durch dieses Enzym immun geworden. Die Cholerabacillen wirken also nicht durch ihr Enzym virulent. (Z. Hyg. 17. 195—208. Stadtlasar. Danzig.)
PROSKAUER.

Max Gruber, Cholera studien. II. Über die bakteriologische Diagnostik der Cholera und des Cholera vibrio. Vf. kommt zu folgenden Schlussfolgerungen: Die Lehre KOCH's, daß bei Cholera asiatica im Darne regelmäßig und ausschließlich Vibrionen vorkommen, welche sich von allen anderen im menschlichen Darne und seinen Ausscheidungen bisher aufgefundenen unterscheiden lassen, und damit die Lehre von der ätiologischen Bedeutung dieser Mikroben stehen im wesentlichen noch unerschüttert, wenn auch mancherlei Beobachtungen es notwendig erscheinen lassen, durch fortgesetzte Forschungen diese grundlegenden Aufstellungen auch weiterhin noch zu prüfen. Es ist möglich, daß die bei verschiedenen Choleraepidemien aufgefundenen Vibrionen mehreren nahe verwandten Arten angehören. Jedenfalls tritt der Cholera vibrio in mehreren morphologisch unter einander beträchtlich verschiedenen Arten auf. Die Unterscheidung der Vibrionen überhaupt und insbesondere die der Cholera vibrien von den anderen Arten ist schwierig und unsicher. Ein Teil der bisher aufgestellten Unterscheidungsmerkmale der Cholera vibrien ist unbrauchbar, ein anderer Teil hat nur die Bedeutung von Merkmalen ganzer Gruppen von Vibrionsorten und genügt daher in schwierigeren Fällen zur endgültigen Erkennung nicht. Hier sind zu nennen die Gelatinestichkultur, die Agarkultur, die Kartoffelkultur, die Bouillonkultur, das Verhalten in Milch, die Rk. mit Lackmusbouillon, die Nitrosindolreaktion und die intraperitoneale Infektion der Meerschweine.

Das relativ verläßlichste Unterscheidungsmerkmal der KOCH'schen Vibrionen scheint in den mkr. Eigentümlichkeiten der ganz jungen Kolonien in 10% Nährgelatine gegeben zu sein. Wenigstens hat Vf. diese Eigentümlichkeiten bisher bei keiner anderen Vibrionenart, außer dem Vibrio DENEKE, in solcher Konstanz angetroffen. Die Unzulänglichkeit der bakteriologischen Methodik bringt wenig Schaden bei der Unters. der Cholera verdachtsfälle, da die bisher außer den Cholera vibrien in den menschlichen Darmabsonderungen gefundenen Vibrionen sich von diesen in leicht erkennbarer Weise unterscheiden, und der Vibrionenbefund bei der Mehrzahl der Cholerafälle durchaus charakteristisch ist. Dagegen erwecken alle angeblichen Funde von Cholera vibrien in anderen Objekten als in Darmabsonderungen, die im Zusammenhange mit Choleraerkrankungsfällen gemacht worden sind, sowie alle Identifizierungen von Wasservibrien, die ohne erkennbaren Zusammenhang mit der indischen Cholera aufgefunden worden sind, mit dem KOCH'schen Vibrio, berechnete Zweifel. (Arch. Hyg. 20. 123—51. Wien.)
PROSKAUER.

Richard Mühsam, Über den Fundort des Bacillus pyocyaneus und seine Farbproduktion bei der Symbiose mit anderen Mikroorganismen. Der Bac. pyocyan. macht sich in Wunden sofort durch die Farbe des Eiters, sowie dessen eigentümlich stichlich aromatischen Geruch bemerkbar. Behufs Unters. der Luft in der chirurgischen Klinik Berlin wurden Gelatineplatten aufgestellt und dabei konstatiert, daß er nur selten in der Luft vorkommt. — Dagegen konnte er auf der Haut des Menschen,

besonders in der Achselhöhle sehr häufig gefunden werden; Vf. will ihn sogar als regelmäßigen Bewohner der menschlichen Achselhöhle und der Haut der Brust betrachten.

Was die Farbstoffbildung anbetrifft, so produziert der *Bac. pyocyan.* auf Pepton den Farbstoff unbekümmert um die Ggw. anderer Mikroorganismen ruhig weiter, wenn der Nährboden erst einmal gefärbt ist. Wird jedoch der *Pyocyanus* zu einer älteren Kultur von *Tetragenus* hinzugesetzt, so tritt überhaupt keine Farbstoffbildung ein; der *Tetragenus* vermag überhaupt die letztere des *Pyocyanus* zu hindern. Wird Bouillon als Nährboden benutzt, so tritt sogar eine völlige Entfärbung der schon völlig grün gewordenen *Pyocyanus*einkultur ein, wenn man einen anderen Organismus hinzusetzt. *Pyocyanus* und *Staphylococcus aureus* auf Bouillon geben eine vorübergehende Grünfärbung, worauf Farblosigkeit stattfindet. Milch mit *Pyocyanus* und *Oidium lactis* geimpft, bleibt farblos. Diese Verss. zeigen, daß dem *Pyocyanus* in Konkurrenz mit anderen Mikroorganismen die Fähigkeit der Farbstoffbildung abgehen kann. (Diss. Berlin. 1893. Chirurg. Klin. Berlin.) PROSKAUER.

M. Klatzer, *Zur Plattendiagnose des Choleraebacillus*. Um möglichst schnell Gelatineplattenkulturen von Choleraebacillen zu erhalten, fertigt sich Vf. einen 25%, Gelatine enthaltenden Nährboden (Fleischbouillonpepton) an. Dieser Nährboden schmilzt erst bei 30° C. Bei 27—28° gedeihen die Choleraebacillen nicht nur ausgezeichnet, sondern ihre Kolonien bieten auch das bekannte typische Aussehen und lassen sich leicht von anderen Flöceebakterien, besonders vom *Bakter. coli commune* unterscheiden. Bereits nach 9—10 Stunden zeigen die auf 25%iger Gelatine bei 29° gewachsenen Choleraebacillen dieselbe Größe wie eine auf gewöhnl. Gelatine bei 21° nach 2 Tagen gewachsene. (Hyg. Rundschau 4. 296—97. Berlin. Hyg. Inst.) PROSKAUER.

Physiologische Chemie.

E. Cramer, *Die Zusammensetzung der Sporen von Penicillium glaucum und ihre Beziehung zu der Widerstandsfähigkeit gegen äußere Einflüsse* (91. II. 760). Die N-Substanz schwankt zwischen 25,44—31,25%, im Mittel 28,44%, das Ä.-Extrakt von 3,93—13,92, im Mittel 7,3%, das alkoh. Extrakt von 25,41—36,22%, im Mittel 30,4%, die Stärke betrug im Mittel zweier Unterss. (18,03 und 15,86%) 17%, die Cellulose bei 3 Verss. (10,19, 11,48 und 11,71%) im Mittel 11,13%, die Asche lag zwischen 1,16—2,58%, im Mittel 1,91%. Die *Penicillium*sporen bieten in ihrer Zus. entschieden eine gewisse Ähnlichkeit mit den Samen und Früchten höherer Pflanzen.

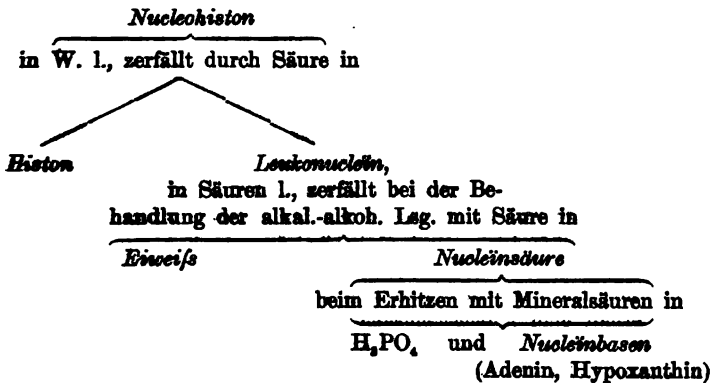
Der Vf. erwähnt, daß es ihm nicht gelang, die Eiweißkörper rein zu erhalten. Das äther. Extrakt stellte eine braune harzige Masse vor; der alkoh. Auszug, vom gleichen Aussehen, war stark hygroskopisch, wogegen die von den im A. l. Stoffen befreiten Sporen ihre Hygroskopizität verloren hatten. Die Sporenmasse wurde mit Jod nicht blau; waren die Sporen vorher mit Ä. behandelt, dann war mit reichlichem Alkoholzusatz im Filtrat ein deutlicher flockiger Nd. zu erhalten, der sich mit Jod tiefblau färbte. Die Inversion mit Säure zu einer Kupferoxyd reduzierenden Zuckerart gelang leicht. Das Kohlehydrat ist verschieden von dem von NISHIMURA (93. II. 1007) aus einem Wasserbacillus dargestellten und als Hemicellulose bezeichneten. Die Asche war reich an P_2O_5 und arm an Eisen. Der Aschengehalt der Sporen ist geringer als der des *Myocls*.

Vf. führt die Widerstandsfähigkeit der Sporen gegen trockene Hitze auf ihre stark hygroskopischen Eigenschaften zurück, welche in erster Linie den in A. l. Extraktivstoffen sukkommen. Diese Stoffe schützen das Eiweiß vor Wasseraufnahme und der damit verbundenen Koagulation. Gegen feuchte Hitze werden sie durch schwere Benetzbarkeit geschützt, welche vielleicht auch durch die zum Teil nicht

unbedeutliche Menge fettartiger Körper mit bedingt sein mag. (Arch. Hyg. 20. 196—210. Hyg. Inst. Heidelberg.) PROSKAUER.

Leon Lilienfeld, *Hämatologische Untersuchungen*. Um die Lymphocyten aus der Thymusdrüse möglichst rein zu erhalten, wurden die Drüsen von den Blutgefäßen und dem anhängenden Fett befreit, zerschnitten, durch Kollertücher geschlagen, gepresst und der Saft zentrifugiert, wobei die Lymphocyten als weißer Bodensatz gewonnen wurden. Im wss. Extrakt der Leukocyten läßt sich ein bei 73—75° gerinnender und ein bei 48° koagulierender Eiweißstoff nachweisen. Extrahiert man das Cytoplasma mit 10%ig. NaCl-Lsg. u. fällt den Auszug mit W., so gewinnt man ein dem Ichthulin sehr ähnliches Nucleoprotein, das in verd. Säuren und Alkalien l. ist und bei der Pepsinverdauung Nuclein giebt. — Das mit 96%ig. A. gewonnene Extrakt enthält Protogen, Amidobaldriansäure, Inosit und Monokaliumphosphat. Lecithin und Cholesterin wurden ebenfalls darin gefunden.

Schüttelt man die Leukocyten oder die ganz fein zerhackten Thymusdrüsen mit W., so geht die Hauptmasse des Leukocytenkernes, das *Nucleohiston*, in Lsg. Dasselbe ist unl. in Bal., A., Chlf., Essigsäure, dagegen l. in Eisessig, konz. HCl u. HNO₃, in Na₂CO₃-Lsg., Natronlauge u. frisch gefällt auch in NaCl u. MgSO₄, besonders bei Gegenwart von Essigsäure. Als mittlere elementare Zus. desselben wurde gefunden: C 48,46%, H 7,00%, N 16,88%, P 3,025%, S 0,7%. Das daraus durch Pepsinverdauung erhaltene Nuclein hat im Mittel 4,991% P-Gehalt ergeben. Durch die Verdauung und HCl entsteht das gleiche Nuclein. Als Schema für die Zers. des Nucleohistons kann nachstehendes gelten:



Die aus der Thymusdrüse isolierten Leukocyten enthalten im Mittel 11,49% W. 100 Teile der Trockensubstanz ergaben: Gesamt-P 3,036%, Gesamt-N 15,5%, Eiweißstoffe 1,76%, Nucleohiston 68,78%, Histon 8,87%, Lecithin 7,51%, Fette 4,02%, Cholesterin 4,40%, Glykogen 0,80%, Ag-Verb. der Nucleinbasen 15,17%.

Bezüglich der Blutgerinnung kommt Vf. zu folgenden Schlüssen (92. II. 82. 83): Der flüssige Zustand des Blutes ist eine Funktion des Zellkernes der Leukocyten u. in speziellen einer von denselben produzierten Substanz, des Histons. Die Gerinnung ist gleichfalls eine Funktion des Zellkernes der Leukocyten und speziell des darin enthaltenen Nucleins. Beide Stoffe, der gerinnungshemmende und der gerinnungserregende sind an einander gebunden als Nucleohiston. (Diss. Berlin 1893. Chem. Lab. d. Physiol. Inst.) PROSKAUER.

Friedel Pick, *Die Beziehungen der Leber zum Kohlehydratstoffwechsel*. Um die Leberfunktion bei diesen Vers. so weit als möglich auszuschalten, wurde das Verf. von E. Pick angewandt und die Leber durch Injektion von verd. Säure in den

Choledochus so weit als möglich verödet. Sodann wurde untersucht, ob die Leberverödung auf das Auftreten der toxischen Glykosurie und des Phloridzindiabetes von Einfluß ist, woran sich Verss. reihten, welche die Abhängigkeit der Bildung, bezw. der Ausscheidung der Glykuronsäure von der Thätigkeit der Leber beleuchten sollten. Die Säureinjektion in die Leber bringt das Glykogen derselben in kurzer Zeit zum Schwinden. Dieses Verschwinden geht nicht mit Glykosurie einher. Kohlenoxydeinatmung kann bei Tieren mit größtenteils verödeter Leber, solange diese noch Glykogen enthält, Glykosurie erzeugen. Bei Tieren mit verödeter und sicher glykogenfreier Leber erzeugt sie keine Glykosurie. Der dabei ausgeschiedene Zucker stammt sonach von dem Glykogen der Leber.

Betreffs der nach Phloridzineinfuhr auftretenden Glykosurie ist durch viele Verss. festgestellt, daß weder der Glykogenvorrat der Leber, noch von Teilen des übrigen Körpers zur Deckung der großen Menge ausgeschiedenen Zuckers ausreicht, daß somit hier eine Bildung von Zucker aus Eiweiß statthaben muß. Über den Ort dieser Zuckerbildung ist nichts bekannt. In der Methode der Leberverödung ist ein Mittel gegeben, zu entscheiden, ob die Integrität der Leberfunktion dabei eine wesentliche Rolle spielt oder nicht. Aus den Verss. des Vfs. geht hervor, daß selbst eine Leberzerstörung, die den Tod nach sich zieht, die Glykosurie nicht beeinträchtigt. Die Bildungsstätte des bei Phloridzindiabetes ausgeschiedenen Zuckers muß sonach mit größter Wahrscheinlichkeit außerhalb der Leber gesucht werden. Damit wird es aber auch fraglich, ob in anderen Fällen, wo die Zuckerbildung auf Kosten zerfallenden Gewebematerials erfolgt, im Hunger, beim Diabetes mellitus, der Leber eine wichtigere Aufgabe zugeteilt ist. — Eine Beeinträchtigung der Leberfunktion in einem Umfange, daß sie nach 24—48 Stunden den Tod nach sich zieht, schmälert nachweislich weder die Bildung von Glykuronsäure, noch deren Synthese mit Chloral zu Urochloralsäure. (Arch. exp. Pathol. und Pharmak. 33. 305—17. 22/5. Prag.)

SACHSSE.

Karl Landsteiner, *Cholsäure*. Vf. hat das Verhalten der in Eisessig gelösten *Cholsäure*, *Dehydrocholsäure* und *Biliansäure* gegen Brom untersucht und dabei gefunden, daß diese Substanzen schon bei gewöhnlicher Temperatur von Brom angegriffen werden. Auf trockne Cholsäure wirken Bromdämpfe unter weitgehender Zers. ein. Fügt man zu einer Lsg. von 1 Mol. Cholsäure in Eisessig etwas weniger als 1 Mol. Brom, so entfärbt sich die Fl. allmählich u. ist nach einer Stunde nur mehr schwach gelb; aus der Lsg. entwickelt sich HBr. Durch Einw. von Brom auf Dehydrocholsäure erhält man *Monobromdehydrocholsäure*, $C_{26}H_{48}BrO_4$. Die Säure ist in Bzl. Aceton, Eg. und A. l. Aus A. erhält man beim Erkalten der heifs gesättigten Lsg. kleine, oktaedrische Krystalle. Dieses Verhalten kann wohl zur Erkennung der Dehydrocholsäure benutzt werden. Gegen Alkalien ist die Monobromdehydrocholsäure sehr unbeständig; sie wird beim Erwärmen mit essigsaurem Natron und Eisessig, sowie von Soda in der Kälte unter Gelbfärbung und Bildung von HBr zers. Die Säure läßt sich leicht weiter bromieren. Der Dehydrocholsäureäthylester verhält sich gegen Brom ganz analog der Säure selbst u. liefert ein aus A. in oktaederähnlichen Krystallen sich abscheidendes Prod. Auch die Biliansäure läßt sich bromieren. Das Prod. wurde nicht näher untersucht. (Ztschr. physiol. Chem. 19. 285—88. 19/5. Wien. Lab. für med. Chem.)

SACHSSE.

Lassar-Cohn, *Die krystallisierbaren Säuren der menschlichen Galle*. Die in der Menschengalle nach Abspaltung des Taurins u. Glykokolls durch Fäulnis oder durch Kochen mit Alkalien vorhandenen Säuren galten lange als unkrystallisierbar. BAYER erhielt dann aus der Menschengalle eine Säure $C_{11}H_{18}O_4 + 2H_2O$, welche er Anthropocholalsäure nannte, die aber nach SCHOTTEN ein Gemenge von Cholalsäure und Fellinsäure, $C_{22}H_{40}O_4$, war.

Zur Unters. der Galle behandelte Vf. letztere mit sd. wsa. Kalilauge (6%,ig) 24 Stunden, sättigte dann das freie Alkali mit CO_2 , dampfte ein und entzog die organisch sauren Kaliumsalze durch Schütteln mit A. Die alkoh. Lsg. wurde mit 4 Th. W. verdünnt und mit BaCl_2 -Lsg. bis zur vollständigen Fällung versetzt. Der Nd wurde für die spätere Unters. (s. u.) aufgehoben. Aus dem Filtrat wurde die Rohsäure als schwarzes Harz mittels HCl gefällt, aus welcher mittels Eg. zunächst *Fellinsäure*, wahrscheinlich $\text{C}_{22}\text{H}_{38}\text{O}_4$ (F. 169°; nach SCHOTTEN F. 120°; mikr. Prismen, fast weiß, beim Reiben stark elektrisch; geschmacklos; aus Aceton unter Zusatz von PAc.), und dann *Cholalsäure*, $\text{C}_{24}\text{H}_{40}\text{O}_4 + \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ (prachtvolle mikr. Oktaëder aus absol. A.) ausgeschieden wurde. Letztere gab mit einer Lsg. von Jod in KJ Blaufärbung, während diese bei der Rohsäure noch nicht eintrat (Unterschied von der Rindergalle, bei welcher schon die Rohsäure die Blaufärbung giebt).

Obiger mittels BaCl_2 erhaltene Nd. lieferte nach dem Kochen mit Na_2CO_3 (2%,ig)-Lsg., Filtration und Ausziehen des Verdampfungsrückstandes des Filtrates mit 80%,ig. A. Krystalle von *Cholesterin*, was Rindergalle ebenfalls nicht giebt.

Cholesterin wurde durch Abdampfen, Lösen in W. und Ausschütteln mit Ä. entfernt u. hierauf durch fraktionierte Fällung mit je 5 ccm Normal- BaCl_2 -Lsg. ein Gemisch von *Fettsäuren* (0,203% der Galle) von den FF. 57°, 58,2°, 59,5° und 62,5° in einzelnen Fraktionen erhalten.

Nach Entfernung der Fettsäuren wurden aus einem in A. unl. Bariumsals eine *harzige Säure* u. aus einem in A. l. Bariumsals die *Choleinsäure*, $\text{C}_{26}\text{H}_{46}\text{O}_4$ (F. 149°, aus Aceton mittels PAc.) gewonnen.

Die menschliche Galle enthält also eine Säure mehr als die Rindergalle, nämlich *Fellinsäure*, außerdem *Oxalsäure*, *Choleinsäure*, *Fettsäuren* u. wenig Harz.

Unter der Annahme der vom Vf. für *Fellinsäure* gegebenen Formel ergibt sich zwischen den spezifischen Gallensäuren der einfache Zusammenhang: *Cholalsäure*, $\text{C}_{24}\text{H}_{40}\text{O}_4$; *Choleinsäure*, $\text{C}_{26}\text{H}_{46}\text{O}_4$; *Fellinsäure*, $\text{C}_{22}\text{H}_{38}\text{O}_4$. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 1339—46. 23/5. [10/5.] Königsberg. Labor. f. mediz. Chemie u. Pharmakologie.)

WACHTER.

Moritz Levy, Osteomalacische Knochen. Die mineralischen Bestandteile sind bei der Osteomalacie gegenüber denen der normalen Knochen im ganzen vermindert. Das Verhältnis $6\text{PO}_4 : 10\text{Ca}$ in den normalen Knochen ist auch bei der Osteomalacie in allen Teilen derselben erhalten geblieben. Die Abnahme der Phosphate erfolgt also in demselben quantitativen Verhältnisse, wie die der Carbonate. Frische normale Knochen mit Milchsäure in verd. Lsg. behandelt, verlieren viel mehr CO_2 , als Phosphorsäure. Eine chem. Lsg. der Salze durch eine freie Säure ist also schon aus diesem Grunde unmöglich. Eine freie Säure in den Knochen würde auch bei ihrer Wirkung das Verhältnis $6\text{PO}_4 : 10\text{Ca}$ nicht unberührt lassen. Der Knochenabbau geschieht bei der Osteomalacie nach Art einer wirklichen Entkalkung, ein Molekül des Phosphatcarbonats wird nach dem anderen entfernt. Mit großer Wahrscheinlichkeit läßt sich annehmen, daß sich der Knochenabbau in derselben Weise vollzieht bei Krankheiten, bei denen zugleich organisches und unorganisches Material entfernt wird. Die organische leimgebende Grundsubstanz erleidet insofern keine qualitative Veränderung, als sie auch in den höheren Stadien der Krankheit noch immer die Eigenschaften des Glutins zeigt. Nur mischen sich später vom Markgewebe aus Elemente mit dem Charakter der Eiweißstoffe hinzu, die ihre absolute Menge erhöhen. (Ztschr. physiol. Chem. 19. 239—70. 19/5. Straßburg. Physiol.-chem. Inst.)

SACHSSE.

von Starck, Der Urobilingehalt des Hundeharns. Nach den Beobachtungen des Vfa. scheint unzersetztes Urobilin nicht oder nur in geringen Mengen im Hundeharn vorzukommen, auch aus dem in ihm vorkommenden Chromogen bildet sich durch Oxylation mit Hilfe des Sauerstoffs der Luft nicht mehr reines Urobilin, sondern

ein Farbstoff, dem bereits wesentliche Eigenschaften des Urobilins fehlen. (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. 33. 373—75. 22/5.) SACHSSE.

E. O. Schoumow-Simanowsky, *Magensaft u. Pepsin bei den Hunden*. (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. 33. 336—52. 22/5. — C. 94. I. 334.) SACHSSE.

J. Ben, *Die Giftigkeit der Expirationsluft*. Vf. konnte im Kondensationswasser von 3000 l Expirationsluft, die er in einem Zeitraume von 8 Stunden angesammelt hatte, durch Prüfung mit Permanganat und Schwefelsäure etwa 5 mg organische Substanz nachweisen. Die Menge der auf diese Weise gewonnenen organischen Substanz war zu gering, als daß eine chemische Analyse denkbar gewesen wäre. Alkaloidrkk. mit verschiedenen Reagenzien, wie Goldchlorid, Jodjodkalium, phosphormolybdänsaures Kali, fielen negativ aus. Bei einem zweiten Vers. wurde die organ. Substanz der Expirationsluft durch Salzsäure zu binden gesucht. Obwohl sich hier ebenfalls ergab, daß wirklich organische Substanz mit expiriert wurde, so ist doch auch bei diesem Verf. die Menge der fraglichen Substanz gegenüber der Menge der expirierten Luft so verschwindend klein, daß man wohl zugeben muß, daß die Substanz die Luft eines Binnenraumes viel weniger verschlechtern wird, als die übrigen Sekretionen der Körperoberfläche, wie flüchtige Fettsäuren etc.

Eine Wiederholung des BROWN-SÉQUARD'schen Vers., mehrere Tierglaskügel so hintereinander zu schalten, daß jedes folgende Tier die Luft aller vorhergehenden zu atmen bekommt, ergab tatsächlich ein allmähliches Absterben der Tiere, von dem letzten angefangen. Der Tod des letzten Tieres (Maus) erfolgte jedoch, wenn der Vers. in genügend geheiztem Raume ausgeführt worden war, erst am 9. Tage, zu einer Zeit, wo neben den Prodd. der Expiration auch Verunreinigung der Luft durch Harn und Exkremente bereits einen hohen Grad erreicht hatte. Es läßt sich also zur Zeit eine Entscheidung nicht fällen, da die Tierversuche bisher noch nicht völlig einwandfrei die toxische Wirkung der Expirationsluft beweisen, und andererseits die organischen Substanzen derselben in so geringer Menge gewonnen werden, daß sie sich vorläufig einer chemischen Unters. entziehen. (Ztschr. f. Hygiene 14. 64; Centr.-Bl. f. Physiol. 8. 124—26. 19/5.) SACHSSE.

R. Kayser, *Über die Beziehungen von Fett und Kohlehydraten zum Eiweißumsatz des Menschen*. Für das Verhältnis der eiweißsparenden Kraft des Fettes zu der der Kohlehydrate beim Menschen fehlt bis jetzt jeder Anhaltspunkt, weshalb Vf. durch einen Selbstversuch die Frage zu beantworten suchte. Es ergab sich, daß das Fett weit weniger geeignet ist, den Eiweißbestand des Körpers zu erhalten, als isodynamen Mengen von Kohlehydraten. Es werden von den in Gestalt von Fett eingeführten Summen potentieller Energie viel weniger zur Ersparung von Eiweiß herangezogen, als von den in Form von Kohlehydraten zugeführten. Es bedarf eines sehr großen, das Gesamtbedürfnis weit überschreitenden Angebotes potentieller Energie, um allein mit Albuminaten und Fett N-Gleichgewicht zu erlangen. Eiweißanatz durch diese Kost zu erzielen, scheint ausgeschlossen. Da Vf. seinen Selbstversuch nur sehr kurze Zeit durchgeführt hat, so bleibt noch die Frage bestehen, wie sich die Dinge gestalten bei langen Zeiträumen. Vielleicht tritt hier eine Anpassung des Organismus ein. Angesichts der schlechten Erfahrungen, welche sowohl Vorr wie der Vf. über die reine Fleischfettdiät gewonnen haben, wird es als bedenklich hingestellt, von derselben beim Diabetiker therapeutischen Gebrauch zu machen, ehe nicht weitere, auf exakte Stoffwechselversuche gegründete Erfahrungen über den N-Umsatz bei dieser Kost die Möglichkeit einer Anpassung des Organismus erwiesen haben. (Diss. Berlin 1893. I. Med. Klin. Univ.) PROSKAUER.

Emanuel Formánek, *Der Einfluß kalter Bäder auf die Stickstoff- und Harnsäureausscheidung bei dem Menschen*. Die Vers. wurden an einem gesunden Manne

vorgenommen, der während der Versuchszeit auf eine bestimmte Nahrung von bekanntem N-Gehalte gesetzt, und dessen Harn und Fäces auf Stickstoff untersucht wurde. Während der Versuchszeit erhielt der Versuchsmann, in geeigneter Weise zeitlich verteilt, Warmbäder, deren Temperatur etwa zwischen 13—16° schwankte. Was die N-Ausscheidung durch den Harn anlangte, so erschien dieselbe unter dem Einflusse eines kalten Bades kaum verändert, eher jedoch herabgesetzt. Wurden aber an drei nacheinander folgenden Tagen je zwei kalte Bäder genommen, so daß eine ausgeglichene Wärmeentziehung stattfand, so stieg die N-Ausscheidung mit dem Harn an den Badetagen merklich. Dieses Ansteigen der N-Ausscheidung durch den Harn ist um so auffallender, als die Ausnutzung des Nahrungseiwisses an den erwähnten Badetagen etwas schlechter war, als an den Normaltagen, so daß weniger Eiweiß zur Resorption gelangte.

Was das Verhalten der Harnsäureausscheidung anlangt, so zeigen die bei dem Vers. beobachteten Werte, daß dieselbe an den Badetagen insgesamt eine geringe Steigerung erfahren hat, die in allen Fällen noch einen Tag nach dem Bade anhält. Dieser Umstand dürfte kaum anders zu erklären sein, als daß an den Badetagen nicht die ganze gebildete Harnsäure ausgeschieden wurde, sondern zum Teil erst am nachfolgenden Tage zur Ausscheidung gelangte, was bei dem Stickstoff nicht der Fall ist. Im großen u. ganzen hält die Harnsäureausscheidung mit der N-Ausscheidung ziemlich gleichen Schritt. Die beobachtete Steigerung der Harnsäureausscheidung ist nicht bedeutend, jedoch der übrigen auch nicht bedeutenden Steigerung der N-Ausscheidung entsprechend. Das Verhalten der Harnsäureausscheidung entspricht vollkommen der anderweitig begründeten Vorstellung, daß die Harnsäure als ein Zerfallsprodukt der nucleinartigen Körperbestandteile zu betrachten ist. Sobald demnach unter dem Einflusse der Wärmeentziehung der Zerfall des Körperseiwisses steigt, vermehrt sich auch die Menge der gebildeten resp. ausgeschiedenen Harnsäure. (Ztschr. physiol. Chem. 19. 270—81, 1915. Prag. Lab. von HERRACZEWSKI.) SACHSE.

Rudolf S. Dubs, *Der Einfluß des Chloroforms auf die künstliche Pepsinverdauung*. Diese auf Veranlassung SALKOWSKI's ausgeführten Unters. führten zunächst zu dem Ergebnisse, daß die künstliche Verdauung durch die Ggw. von 0,23 und 0,36% Chlf. in der Verdauungsfähigkeit befördert wird, dagegen eine Hemmung erfährt, sobald sie mit Chloroform gesättigt ist. Beim kräftigen Schütteln einer Verdauungsfähigkeit mit einem Überschuß von Chlf. wird ihre eiweißlösende Kraft sehr beträchtlich vermindert, und zwar infolge davon, daß das Pepsin durch das überschüssige Chlf. niedergedrückt wird. Diese Versuche ergänzen also die Unters. BARNH's u. bestätigen die Angabe SALKOWSKI's (88. 718). Das Durchleiten eines mäßig starken Luftstromes während etwa 1½ Stdn. Dauer durch eine Verdauungsfähigkeit setzt in der nächstfolgenden Zeit die eiweißlösende Kraft derselben herab; diese kann sich nach mehreren Tagen aber ausgleichen, um noch später in eine Erhöhung der eiweißlösenden Kraft überzugehen. Das Durchleiten eines starken Luftstromes während 3½ Stdn. hat zu Anfang eine Verminderung der eiweißlösenden Kraft zur Folge, welche Herabsetzung, statt abzunehmen, sich noch steigert. Das Chlf. und die Luftdurchleitung verhalten sich ebenso gegenüber einem aus frischer Magenschleimhaut dargest. Magensaft, wie gegenüber den aus künstlichen Pepsinpräparaten dargestellten Verdauungss., nur daß die schützende Wirkung des Albumosen- u. Peptangehaltes als neuer Faktor hinzukommt. Ist der Gehalt an Albumosenpepton ein hoher, so muß, um eine hemmende Wirkung zu bewirken, die Zugabe des Chlf. bedeutend größer sein, als bei der aus FINZELBERG'schem Pepsin dargestellten Verdauungsfähigkeit. (Diss. Berlin. Chem. Lab. des Pathol. Inst. Berlin.) PROSK.

Wirtum Krause, *Über die physiologische Wirkung des Hydrohydrazinimum hydrochloricum*. Das Hydrohydrazin erzeugt klonische, zuweilen zum Tetanus sich

steigernde Reflexkrämpfe; es ist kein Herzgift, bewirkt eine anfängliche, schnell vorübergehende Blutbeschleunigung und wahrscheinlich dadurch bedingte Blutdrucksteigerung. Diesem Stadium folgt eine durch neutrale Vagusreizung bedingte Pulsverlangsamung und Blutdruckerniedrigung bis weit unter die Norm; hieran schließt sich ein erneutes vorübergehendes Steigen des Blutdruckes. Die bei dem Exitus entstehende Blutdrucksenkung ist eine sekundäre, nur mittelbar auf dem Wege einer Respirationstörung durch das Hydrastinin erzeugte u. durch künstliche Respiration zu heben. Die Respiration wird durch das Hydrastinin — schon vor Eintritt von Krämpfen — beschleunigt, intensiver, dyspnoisch. (Diss. Berlin 1893. Pharmakolog. Univ.-Inst.)

PROSKAUER.

Max Schultze, *Über die Wirkung von Velloisin. Ein Beitrag zur Kenntnis der in der Rinde von Geissospermum laeve s. Vellozii vorkommenden Alkaloide.* In Übereinstimmung mit HESSE fand Vf., daß das Geissospermin TROMMEDORFF nicht identisch mit dem von HESSE dargestellten Körper ist; dagegen hat das TROMMEDORFF'sche Präparat mit dem Brucin gewisse chemische Ähnlichkeit (93. II. 57). HESSE nennt die Base „neues Alkaloid“, FREUND und FAUVEL Velloisin.

Das Velloisin scheint keine lokal irritierende Wirkung zu haben, ist eine ziemlich giftige Substanz, von der 0,005 g bei Fröschen schwere Vergiftungserscheinungen hervorrufen. Die dosis letalis liegt bei ca. 0,05 g. Kaninchen reagieren schon auf 0,075 g pro Kilogramm Körpergewicht ziemlich stark und werden durch 0,15 g pro Kilogramm schnell getötet. Verfasser schildert die physiologische Wirkung eingehend und die dabei eintretenden Erscheinungen. (Diss. Berlin 1894. Pharmakol. Univ.-Inst.)

PROSKAUER.

Walter Wendel, *Über die Wirkung des Narceïnphenylhydrazons.* Lokale Reizungen werden durch die subkutanen Injektionen nicht hervorgerufen; Dosen von 0,1 g pro Kilogramm Körpergewicht sind fast ausnahmslos tödlich, geringere wirken auf die Respiration und Herzthätigkeit sehr energisch ein. Reizung der kortikalen motorischen Zentren im Großhirn oder des Krampfzentrums im verlängerten Marke führt zu heftigen Konvulsionen. Infolge einer neutralen und peripherischen Reizung des Vagus und einer Lähmung der acceleratorischen Nerven des Herzens wird die Pulsfrequenz durch entsprechende Dosen dauernd bis zum Herztillstand herabgesetzt. Der Tod erfolgt durch Respirationslähmung, kann aber bei Dosen von 0,15 g pro Kilogramm an durch künstliche Atmung nicht aufgehalten werden. Die Resultate eröffnen wohl kaum die Aussicht auf eine medikamentöse Verwendung des Narceïnhydrazons, da seine giftige Wirkung so allgemein ist, daß es sich nicht auf ein bestimmtes Organ anwenden läßt. Das dem Narceïnphenylhydrazon chemisch nahestehende *Opianstiurephenylhydrazon*, welches durch Sulfonieren l. gemacht wurde, brachte differente Einwirkung nicht hervor; den Mangel an Wirkung schreibt Vf. der fehlenden Atomgruppe zu. (Diss. Berlin 1894. Pharmakol. Univ.-Inst. Berlin.)

PROSKAUER.

Mineralogische und geologische Chemie.

B. Kosmann, *Über die chemische Bindung des sogenannten Krystallwassers in den Mineralien.* Seine den herrschenden Lehrmeinungen zuwiderlaufende Ansicht der Untrennbarkeit des Krystallwassers von dem Konstitutionswasser in den Mineralien giebt der Vf. von neuem kund und belegt dieselbe durch Rechnungen und Beispiele (vgl. auch 88. 19; 90. I. 62; 91. II. 360; 92. II. 124). Die übliche Unterscheidung gehe von der irrtümlichen Anschauung aus, daß das Krystallwasser, wie wohl von den Körpern physikalisch aufgenommen, und an der Krystallisation teil-

nehmend, doch für die Konstitution desselben nicht in Betracht komme, und zwar sehe man als wesentliches Merkmal dieser Ausnahmestellung an, daß es bei etwa 100° auszutreiben sei und beliebig wieder aufgenommen werde. Indes dürfte die Temperatur des siedenden Wassers als kein Kriterium gelten, für die größere oder geringere Affinität zu der festen ihm zu Grunde liegenden chemischen Verb., denn es vermag keinen Maßstab zu liefern für die angewandten Wärmeeffekte, da die Wärmekapazität der verschiedenen Verbb. eine recht verschiedene und nur unter Berücksichtigung der spezifischen Wärme eine verwertbare Angabe zu erhalten sei. Der Wiedereintritt von W. in eine entwässerte Verb. könne nicht als Kennzeichen für die Beschaffenheit desselben als Krystallwasser betrachtet werden, wie das z. B. Magnesia, Baryt und Ätzkalk beweisen, denen man das W. unschwer nehmen und hinzufügen könne; und dieses W. bezeichne man hier trotzdem nicht als Krystall-, sondern als Konstitutionswasser. Vielmehr sei die Wasseraufnahme des gebrannten Gipses und Ätzkalkes ein gleichwertiger Vorgang. Die Wasseraufnahme und -abgabe stehe vor allem mit der chemischen Energie in Verb., und diese wieder trete durch den Umfang der entwickelten Wärmemengen in Erscheinung. Bei der Bildung der wasserfreien Sulfate, Haloide und Phosphate äußere sich ein Teil der chemischen Energie als Verbindungswärme, während ein anderer Teil als Restenergie verbleibt und sich als Lösungswärme äußert, welche die Verb. befähigt, W. aufzunehmen u. festzuhalten. (Z. Dtsch. geol. Ges. 45. 520—30.)

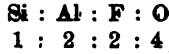
SAUER.

P. Jannasch u. J. Locke, *Chemische Untersuchung des Topases. Die chemische Struktur des Topases.* Im Anschluß an die erste Publikation der Vff. (94. I. 839) über den von ihnen aufgefundenen Wassergehalt des Topases werden einige vollständige Analysen des Minerals mitgeteilt, welche zur Aufstellung einer einfachen, mit den kristallographischen, wie optischen Verhältnissen desselben im Einklange stehenden Formel führten.

Die Aufschließung des Topases zur Alkalibestimmung geschah nach der bereits besprochenen Methode mit Bleioxyd, indem 0,7—0,8 g fein gepulvert mit der fünffachen Menge des Oxyds innig gemischt und 15—20 Minuten im Platintiegel mäßig gegläht wurden. Die Schmelze wird mit konz. Salpetersäure digeriert, die Fl. zur Trockne verdampft, der Rückstand noch $\frac{1}{2}$ Stunde bei 110° getrocknet, mit konz. HNO₃ durchfeuchtet und mit W. aufgenommen. Das Filtrat von der Kieselsäure wird mit NH₃ fast neutralisiert und das Blei mit H₂S entfernt. Das Fluor wurde als Calciumfluorid gewogen. Für die Fluor-, sowie auch für die SiO₂-Best. wurde das Mineral mit der sechsfachen Menge Kaliumcarbonat aufgeschlossen. Die Kieselsäurewägungen fielen hierbei um 0,5—1% höher aus, als diejenigen der Bleioxydschmelze. Die in die Analysen aufgenommenen Werte für SiO₂ sind die höheren.

	I. Brasilien	II. Dasselbe Material	III. Ilmen- gebirge	IV. Schnecken- stein
SiO ₂	32,89	33,03	32,80	33,34
Al ₂ O ₃	56,63	56,49	55,02	54,87
F	12,96	13,06	16,91	16,94
H ₂ O	2,82	2,66	1,02	1,28
MgO	0,39	0,35	—	—
K ₂ O	0,39	0,52	0,42	0,40
Na ₂ O	0,28	0,36	0,59	0,59
	106,36	106,47	106,76	107,42
Die dem F. entspr. Menge O	5,47	5,50	7,12	7,13
	100,89	100,97	99,64	100,29

Hieraus ergibt sich nach Ausschluss der zufälligen Bestandteile (Alkalien und Magnesia) das Atomverhältnis:



welches zu der Formel $\text{SiO}_2\text{Al}_2(\text{F.OH})_2$ führt. Die früheren Analysen von Topas führten in der Regel zu der empirischen Formel $\text{Si}_2\text{O}_7\text{Al}_2\text{F}_2$, die betrachtet werden kann, als eine isomorphe Mischung von Andalusit, $\text{SiO}_2\text{Al}_2\text{AlO}$, und einem analog zusammengesetzten Fluorsilikat. Diese Annahme scheint geboten wegen der bedeutenden Schwankungen in den Axenverhältnissen bei Topasen mit verschiedenem Fluor-gehalt und wegen seiner Umwandlung, wie auch derjenigen des ihm so nahe ver- wandten Andalusits in Muskovit.

CLARKE und DILLER formulierten diesen Vorgang folgendermaßen:



Wenn man nun das W. in den Topasen als ein das Fluor ersetzendes Hydroxyl betrachtet, so lassen sich die Schwankungen in den Axenverhältnissen recht gut aus der Ab- und Zunahme des Hydroxylgehaltes erklären. Die Formel würde nach dieser Auffassung folgende sein:



(Z. anorg. Ch. 6. 321—26. 17/5. [30/4.] Heidelberg. Univ.-Lab.)

MEYER.

L. V. Pirsson, *Über die Krystallformen des Enargits. Mit 6 Figg.* Enargit ist schon von verschiedenen amerikanischen Fundorten analysiert, niemals aber in guten Krystallen aufgefunden worden. Der Vf. beschreibt solche von der Idagrube, Summittdistrikt, Colorado, wo der Enargit in einem Porphyr vorkommt. Große Ortho- klasse sind vollständig kaolinisiert und häufig herausgefallen, so daß dann die Hohl- räume von einem Gemenge von Enargit mit gediegenem Gold pseudomorphosenartig ausgefüllt sind. Meist nur Hautwerke undeutlicher Krystalle bildend, tritt der Enargit gelegentlich auch in meßbaren, bis 3 mm großen Individuen auf, deren Flächen unter Zugrundelegung der von DAUBER bestimmten kristallographischen Konstanten be- stimmt werden. Ebenfalls gute Krystalle, teils von prismatischem, teils von dick- tafelförmigem Habitus, fand S. L. PENFIELD auf der National Belle Grube in den Red Mountains, Colorado. Hier erfüllt der Enargit in Begleitung von Eisenkies vertikale Klüfte eines stark zersetzten vulkanischen Gesteins. Die qualitative Analyse ergab nur einen Gehalt an Arsen, keinen an Antimon, so daß der mit Enargit iso- morphie Famatinit nicht beigemischt zu sein scheint. (Sil. Amer. Journ. [3] 47. 212—15. 1/3. [Nov. 1893.] New - Haven. Sheffield Scientific School. Min. und pe- trogr. Lab.)

NIES.

R. L. Packard, *Variscit aus Utah.* Das zuerst für Peganit gehaltene, durch die Analyse aber als Variscit bestimmte Mineral stammt aus einem Quarz gange bei Lewiston, westlich von Lehi, Utah. Es bildet den grünlichen Kern von gegen 15 cm großen Knollen, ist derb oder kryptokrystallinisch und dadurch im Äußeren anderen Variscitvorkommen wenig ähnlich. Um den grünlichen Kern zieht sich eine dünne weißliche Umkleidung, der dann eine dickere gelbe Außenschicht folgt. Das grünliche Mineral ergab 22,95% H_2O , 44,40% P_2O_5 u. (aus der Differenz bestimmt) 32,65% Al_2O_3 , das gelbe 16,89% H_2O und 34,43% P_2O_5 u. das weiße 19,74% H_2O 37,43% P_2O_5 , so daß das Verhältnis zwischen P_2O_5 u. H_2O für alle drei das gleiche zu sein scheint. Vor dem Lötrohr zerspringt das grüne Mineral in Stückchen und

wechelt die Farbe zu Purpur oder Lavendelfarbe, eine Rk., die gewöhnlich nur von Pegazit angegeben wird, aber auch am Varietät von Arkansas beobachtet worden sein soll; die D. wurde zu 2,62 bestimmt. (Sil. Amer. Journ. [3] 47. 297—98. 1/4. [25./L.] Washington.) NIES.

S. L. Penfield, *Über die Krystallformen des Willemits. Mit 7 Figg.* Während bisher in Nordamerika nur die manganreiche Varietät des Willemits, der Troostit von Franklin, bekannt war, beschreibt der Vf. zwei neue Vorkommnisse, eines von der Merrittgrube, Socorro County, Neumexiko, und ein zweites von der Sedaliagrube, Salida, Colorado. Die 0,5 mm großen Kryställchen von der Merrittgrube sind flächenreich und zeigen tetardoëdrische Entwicklung: unter Zugrundelegung der von LÉVY angegebenen Konstanten $a : c = 1 : 0,8696$ wurden $0R$, $\infty P2$, R , $-R$, $-\frac{1}{2}R$, $\frac{1}{4}P2$, $\frac{1}{4}R$, $-\frac{1}{4}P2$, $\frac{1}{4}R$ bestimmt. Einfach sind dagegen die bis 3 mm großen Krystalle von der Sedaliagrube: sie bestehen aus $0R$, $-\frac{1}{2}R$ und $\infty P2$. Als sehr große Seitenheit kommen bei Franklin 20 zu 30 mm große Troostitkrystalle vor; auch sie zeigen tetardoëdrischen Charakter, und zwar übernimmt das Rhomboëder der dritten Ordnung $\frac{3P\frac{1}{2}}{4}$, $\frac{1}{4}R$ ganz allein die Begrenzung nach oben des im übrigen prismatischen Krystalls. Hinsichtlich der Spaltbarkeit gehen die Ansichten der Autoren auseinander: gewöhnlich wird für Willemit eine basische, für Troostit eine prismatische angegeben, was bei der sonstigen Verwandtschaft beider Mineralien auffallend sein würde. PENFIELD fand an Krystallen des Willemits von Moresnet (die beiden neu beschriebenen Vorkommnisse waren wegen ihrer Kleinheit in dieser Beziehung nicht untersuchbar) beide Spaltbarkeiten nebeneinander. Der Troostit von Franklin lieferte ihm nur ganz undeutliche Spaltungsrichtungen, niemals aber eine prismatische, die vielleicht, wenn überhaupt beobachtet, als Gleitfläche gedeutet werden muß. (Sil. Amer. Journ. [3] 47. 305—9. 1/4. [Nov. 1893.] New-Haven. Sheffield Scientific School. Lab. f. Min. u. Petrogr.) NIES.

T. L. Walker, *Notiz über den nickelhaltigen Eisenkies von der Murraygrube, Sudbury, Ontario.* Das wichtigste Nickelerz der genannten Gegend ist nickelhaltiger Magnetkies; geringer der Menge nach, aber immerhin in einer Fülle vorhanden, daß sie metallurgisch eine wichtige Rolle spielen, sind Rotnickelkies, Gersdorffit, Pentlandit, Polydymit und nickelhaltiger Eisenkies. Letzterer war in derben Stücken schon länger bekannt, wurde aber neuerdings auch in 3 mm großen Würfeln beobachtet. Er kommt mit nickelfreiem Strahlkies, Magneteisen, Bleiglanz, Kupferkies und nickelhaltigem Magnetkies in einem grobkörnigen Diorit vor. In den kleinen Krystallen konnte Nickel nur qualitativ nachgewiesen werden, während eine Analyse des derben Eisenkieses folgende Werte ergab:

S	Fe	Ni	Cu	Unl.	H ₂ O
49,31	39,70	4,34	Spur	5,76	0,10.

WALKER nimmt an, daß abgesehen von der Gangart und 1,02% Magneteisen 53,49% FeS₂ u. 9,12% NiS₂ in isomorpher Mischung vorhanden ist, indem er zeigt, daß ein etwa beigemengter Haarkies zu wenig von dem Schwefel beanspruchen würde. In Bezug auf die von EMMENS als neue Spezies eingeführten Mineralien (93. I. 1065) steht er mit PENFIELD (93. II. 833) auf gleichem Standpunkt: er betrachtet sie als Gemenge mit dem beiden unzweifelhaft als nickelführend erkannten Mineralien, Eisenkies u. Magnetkies. (Sil. Amer. Journ. [3] 47. 312—14. 1/4. [Febr.] Kingston, Ontario. School of Mining. Lab.) NIES.

S. L. Penfield und W. T. H. Howe, *Über die chemische Zusammensetzung des Ombrochroits, Humits und Kinkohumits. Mit 3 Figg.* Außer kristallographischen

Details über den Chondrodit von Warwick, Brewster und Monte Somma giebt die Arbeit eine Reihe von Analysen, hinsichtlich deren Methoden erwähnt sei, daß Kieselsäure, Fluor und die Basen in einer Portion bestimmt wurden, indem man zunächst das Material mit Natriumkaliumcarbonat schmolz. Beim Ausziehen mit W. ging, dem basischen Charakter des Minerals entsprechend, nur wenig Kieselsäure in Lag., die unter Vermeidung des gewöhnlichen Verf. des Fällens mit Ammoniumcarbonat durch Zinkoxyd, gelöst (in Ammoniak, getrennt wurde. Die von Kieselsäure und Zinkoxyd befreite Lag. wurde mit Salzsäure beinahe neutralisiert und das Calciumfluorid und -carbonat durch Calciumchlorid gefällt, der Nd. dann zu schwacher Rotglut erhitzt, CaO durch Essigsäure entfernt; es ergab sich dabei, daß es vorteilhaft ist, nicht die ganze notwendige Portion von Essigsäure auf einmal zuzusetzen, da die Bestimmungen sonst leicht zu niedrig ausfallen, während bei wiederholtem Zusatz kleiner Mengen, wie Kontrollbestimmungen an bekannten Mischungen von Chrysolith und Calciumfluorid ergaben, die Verluste fast Null sind. Das W. wurde zum Teil direkt durch Auffangen im Schwefelsäurerohr bestimmt, wobei man die Berührung zwischen der Gasflamme und der mit wasserfreiem Natriumcarbonat geschmolzenen M. dadurch vermied, daß man den eigentlichen Schmelztiegel mit einem zweiten, ebenfalls Natriumcarbonat enthaltenden, umgab. War nur wenig Eisenoxydul vorhanden, so wurde das W. als Glühverlust bestimmt, wobei man ein Entweichen von Fluor dadurch vermied, daß man etwa 0,4 g geglühten und mit W. zu einem Brei angerührten Kalk zuvor in den Platintiegel brachte, in dem die M. geglüht wurde. Die Analysen beziehen sich auf:

1.—4. *Chondrodit* (*Humit* vom II. Typus, SCACCHI): 1. Warwick, Orange County, New-York. — 2. Tilly Foster Grube, Brewster, Putnam County, New-York. — 3. Käfveltorp, Schweden. — 4. Monte Somma, Italien.

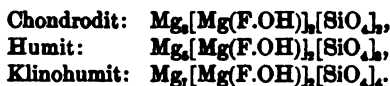
5. *Humit* (*Humit* vom I. Typus, SCACCHI): zwei auf Stücke desselben Fundortes, Monte Somma, bezügliche Analysen.

6. *Klinohumit* (*Humit* vom III. Typus, SCACCHI): zwei auf Stücke desselben Fundortes, Monte Somma, bezügliche Analysen.

	SiO ₂	MgO	FeO	Al ₂ O ₃	F	H ₂ O	Summe	O ¹⁾	Rest	D.
1.	33,80	55,70	2,64	1,83	7,30	1,46	102,73	3,07	99,66	3,168—3,235
2.	33,67	54,79	5,94	—	5,30	2,55	102,25	2,23	100,02	3,204—3,231
3.	33,33	54,30	6,62	—	6,60	1,67	102,52	2,76	99,76	3,252—3,265
4.	33,87	56,46	3,66	—	5,15	2,82	101,96	2,16	99,80	3,194—3,215
5a.	36,63	56,45	2,35	—	3,08	2,45	100,96	1,26	99,70	3,183—3,225
b.	36,74	56,31	2,22	—	3,96	2,13	101,36	1,66	99,70	—
6a.	38,03	54,00	4,83	—	2,06	1,94	100,86	0,86	100,00	3,219—3,258
b.	37,78	53,05	5,64	—	3,58	1,33	101,38	1,50	99,88	—

¹⁾ Dem Fluor äquivalenter Sauerstoff.

Die Diskussion der eigenen und der früheren Analysen (soweit dieselben hinsichtlich der oft ungenügenden Methode der Wasserbestimmung einen Vergleich zulassen) führt PENFIELD u. HOWE zu der Annahme, daß die drei Körper Chondrodit, Humit und Klinohumit nicht chemisch identisch sind, sondern aus 2, 3 oder 4 Mol. eines Orthosilikates bestehen, in dem zwei Wasserstoffatome durch das einwertige Radikal [Mg(F.OH)] ersetzt sind:



In krystallographischer Hinsicht bestehen, wie SCACCHI und VOM RATH nachgewiesen haben, enge Bezüge zwischen den drei Körpern, die sich am einfachsten

ausdrücken, wenn man die Vertikalaxe beim Chondrodit durch 5, beim Humit durch 7 und beim Klinohumit durch 9 dividiert: man erhält dann für alle Axen ungefähr gleiche Werte:

Chondrodit: $a : b : \frac{1}{5} c = 1,08630 : 1 : 0,62894,$

Humit: $a : b : \frac{1}{7} c = 1,08021 : 1 : 0,62905,$

Klinohumit: $a : b : \frac{1}{9} c = 1,08028 : 1 : 0,62876.$

Während Humit rhombisch krystallisiert, sind Chondrodit und Klinohumit monoklin, aber mit nur wenig von 90° abweichenden Winkeln. Es verlängert sich demnach die Vertikalaxe bei Eintreten eines weiteren Magnesiumsilikatmoleküles, ein Verhältnis, für welches GROTH, allerdings zunächst für organische Körper, die Bezeichnung „morphotropische Reihe“ eingeführt hat. (Sil. Am. Journ. [3.] 47. 188 bis 206. 1/3. [Dezember 1893.] New-Haven. Sheffield. Scientific School. Laborat. für Min. u. Petr.) NIES.

F. Klockmann, Übersicht über die Geologie des nordwestlichen Harzes. Die (wie im Erzgebirge, d. Ref.) ans Ende der Kulmzeit fallende intensive Gebirgsauf-faltung bedingt für die am Aufbaue des nordwestlichen Harzes teilnehmenden Ge-
steine eine so tiefgreifende Scheidung, daß die devonischen u. kulmischen Komplexe allein als eine tektonische Einheit für sich den Kern des Harzgebirges bilden, alle übrigen jüngeren Formationen, wiederum durch konkordante Lagerung unter sich verbunden, dem Harzrande und -vorlande angehören. — Das Devon tritt an drei örtlich getrennten Gebieten zu Tage, nämlich am Nordrande zwischen Ocker und Innerste, am Iberge und Winterberge, endlich zwischen Osterode und Altenau. Ersteres größeres Gebiet besteht als NO streichender Sattel aus Unterdevon mit Spiriferensandstein, Mitteldevon mit Calceolaschichten und Goslarer Dachschiefern (diesen sind zahlreiche Diabasdecken und das Erzlager des Rammelsberges eingeschaltet) und Oberdevon mit den Intumescens- und Cypridinenschichten. Das zweite Devongebiet taucht anscheinend konkordant, doch thatsächlich durch Faltenverwerfungen disloziert zwischen oberkulmischen Komplexen auf, und auch das dritte ist rings von Kulm umgeben und durch Verwerfungen von diesem getrennt; es bildet die Riffazies des Iberger Kalkklotzes, tektonisch einen ausgeprägten Horst. — Der Kulm gliedert sich in eine untere Stufe von Kiesel-schiefern (Lautenthal) und Posi-donien-schiefern, letztere lokal mit Kulmkalken, u. eine obere Stufe von Grauwacken, den Charaktergesteinen des Oberharzes, die nur selten in Konglomerate oder Thon-schiefer übergehen.

Die Eruptivgesteine des Oberharzes zerfallen in solche, welche älter sind als die Kulmaufrichtung, das sind die Diabase, und solche die während dieser und bis in die Zeit des Perm empordrangen, das ist der Brockengranit mit seiner Dependenz des Ockergranites, die als basische Ausscheidungen zugehörigen Gabbros und der Kersantitgang als Nachschub. — Die tektonisch in ihrer Konkordanz ein einheitliches Ganzes bildenden Devon- und Kulmschichten wurden zu einem großen wiederum aus zahlreichen eng zusammengeschobenen Falten sich kombinierenden Sattel auf-gewölbt; spießförmig schneidet der Oberharzer Gangzug hindurch und bedingt ein System staffelförmiger Verwerfungen. Die mit den überkippten Falten verbundenen Verschiebungen sind erst neuerdings erkannt worden und treten in engster Verb. mit den im Harze eine weite Verbreitung besitzenden Rutscheln auf. — Die Erzlager des betrachteten Gebietes stellen sich dar als das Clausthaler Ganggebiet, das Rammels-berger Lager, die Roteisensteinlager des Devonzuges und die Braun- und Spateisen-steinlagerstätten des Ibergens.

Das Clausthaler Ganggebiet, 18 km lang, 8 km breit, besteht aus einer größeren Anzahl von etwa zehn Gangzügen, die hora 7—9 streichen und nahezu saiger in Süd einfallen und sich oft auf beträchtliche Entfernung, wie der Gegenthal-Wittenberger

Zug, wahrscheinlich auf eine Entfernung von 18 km, verfolgen lassen. Die Gänge werden mitsamt ihren noch erzführenden Nebentrümmern oft 40 m mächtig; sie sind bis zu einer Tiefe von 800 m aufgeschlossen, ohne eine Abnahme ihres Erzgehaltes verspüren zu lassen. Silberreicher Bleiglanz ist das herrschende Erz (0,03% Ag), daneben (bei Lautenthal vorwaltend) erscheint Zinkblende, untergeordnet ist Kupferkies, selten Fahlerz und Bournonit. Im eisernen Hute, also in den oberen Teufen, wurden früher oxydische Bleierze, wie Weissbleierz, Bleierde, Bleivitriol und Grünbleierz angetroffen; Gangarten sind Quarz, Kalkspat und Schwerspat, daneben Spateisen, Perlspar, Strontianit, Markasit, Schwefelkies. Die Gänge sind bisweilen nur eine von Erztrümmern durchzogene Nebengesteinsbreccie, sind die losgetrennten Bruchstücke zonar überkrustet, dann entsteht die bekannte Kokardenstruktur. An den Schaarungskreuzen sind die Erzmittel angehäuft. Die Spaltenbildung fällt in die Zeit kurz nach der Auffaltung und erstreckte sich durch Wiederaufreisungen über längere Perioden.

Das Rammelsberger Lager im liegenden u. überkippten Flügel der Rammelsbergfalte und den Goslarer Schiefer konkordant eingeschaltet, zeigt in Verbindung mit der Überschiebung zu bringende sehr intensive periphere Faltung und Zerrung. Die Lagerstätte, 1200 m lang, 15–20, ja mit dem hangenden Trum selbst über 30 m mächtig, ändert sich vom Liegenden zum Hangenden, beginnt mit von Kupferkies durchwachsenem Schiefer, dann folgt ein dichtes Kupferkies-Schwefelkiegemenge mit etwas Arsenkies, die Mitte besteht aus melierten Erzen, d. s. feingeschichtete Gemenge von Kupferkies und Bleiglanz, oben liegen die eigentlichen Bleierze (Bleiglanz mit Blende, Schwefelkies u. Schwerspat), die bei vorherrschender Blende Braunerze, beim Überwiegen von Schwerspat Grauerze darstellen. Da die Lagerstätte überkippt ist, liegen jetzt diese Schichten umgekehrt. Die von hier stammenden krystallisierten Mineralien gehören, da die Lagererze nur derb auftreten, teils das Lager durchquerenden Gangklüften an (so Kupferkies, Fahlerz, Bleiglanz, Zinkblende, Schwerspat, Kalkspat, Siderit, Quarz und Galmei nach Kalkspat), teils treten sie im sogen. alten Mann (im Bergeversatz alter Strecken) auf und sind: Kupfer-, Eisen-, Zinkvitriol, Botryogen, Copiapit, Römerit, Voltait, Vitriolocker, Gips, Haarsalz. — Die Roteisenlagerstätten des Devon zuges verdanken ihre Entstehung der Umwandlung von Diabasgesteinen u. lokaler Anreicherung des Eisenoxydes, daher sind diese Erzlager meist klein, aber zahlreich; nahe beim Ockergranit gelegene Vorkommnisse des Spitzberges bei Altenau wurden in „sehr stark attraktorisches“ Magneteisen umgewandelt. — Die am Iberger Kalkstock auftretenden Eisenerzlager sind sekundären Ursprunges, sollen aus einer metasomatischen Umwandlung des kohlen-sauren Kalkes in kohlen-saures Eisen von Spalten aus hervorgegangen sein. Später wurden diese unregelmäßig nach außen, doch im großen und ganzen an deutliche Spaltenzüge gebundenen Lagerstätten oxydiert und gingen in Brauneisensteinlager über. Bemerkenswert ist das lokal reichliche Eintreten von Schwerspat, das Vorkommen von Asphalt, sowie verschiedenen Kiesen. Die Genesis dieser Lagerstätten harret noch einer befriedigenden Erklärung. (Z. Dtsch. geol. Ges. 45. 263–87.) SAUER.

Hauchecorne, Die angeblichen Steinkohlensfunde der Eifel. Die Kohle gehört der Koblenzer Grauwacke (Unterdevon) an u. bildet eine bei Neunkirchen allerdings ziemlich weit fortstreichende, bis 75 cm starke, saiger einfallende Lage, welche sich in 14 m Tiefe eines angelegten Versuchsschachtes wieder zerteilt. Eine im Laboratorium der Bergakademie ausgeführte Analyse ergab 49,82% Asche nebst wenig W., 41,26% C, 2,38 H, 6,54 O; auf 100: 82,22 C, 4,74 H, 13,04 O, das ist die Zusammensetzung einer gewöhnlichen Backkohle. Das Material ist demnach kein anthracitisches, wie es in vorläufigen Notizen bezeichnet war, es ist auch nicht wegen seines 50% betragenden Aschengehaltes als Kohle, sondern lediglich als Kohlen- oder Brand-schiefer zu bezeichnen. (Z. Dtsch. geol. Ges. 45. 327–29.) SAUER.

C. A. Tenne, *Über Gesteine der äthiopischen Vulkanreihe*. Aus diesem von Südschoa bis in das Land Yemen an der Küste des Roten Meeres fortsetzenden Zuge lagen vor Gesteine 1. von Elmis bei Bulhar im Somalilande; 2. von der Halbinsel Aden; 3. von Yemen. — 1. Die Basis des Berges Elmis besteht aus gewöhnlichem, *zueiglimmerigem Gneiss*. Die jungeruptiven Bildungen sind basaltische Gesteine und zugehörige *Tuffe*; die ersteren teils schlackig-porös, teils kompakt, gehören zu den *Basaniten* (Plagioklas, Nephelin, Augit, Olivin führend). — 2. Die Gesteine der Halbinsel Aden; das Hauptgestein ist ein *Trachyt*, welcher Fragmente von *Augit-Andesit* eingeschlossen enthält. Der letztere ist rein krystallin entwickelt und enthält zahlreiche Poren mit Tridymit. Die Augite dieser Einschlüsse scheinen durch die Hitze in ein Aggregat winziger Hornblendes zerfallen zu sein. Von den Abhängen gegen Maalla liegt ein plattiger Phonolith vor, dessen spärliche Augite etwas umgewandelt sind; accessorisch ist Olivin, ein in Phonolithen sonst seltener Gast. Drei Proben gehören einem kleindrusigen *Dolerit*, blasigen *Anamesit*, mit Calcit und Tridymit und einem *Basaltmandelstein* an. Die Plagioklasse des Dolerit zeigen schöne Schichtstruktur, sowohl in einzelnen größeren Einsprenglingen, wie auch in der krystallinen, aus einem unregelmäßig körnigen Gemenge von diesem, Augit, Magnetit und Olivin bestehenden Grundmasse. — 3. Die Gesteine von Yemen sind vertreten durch meist stark zersetzte Mikrogranite mit 1,5 cm großen Feldspateinsprenglingen (Granitporphyre) u. Granophyre, Trachyt u. Feldspatbasalte. Die *Granophyre* zeigen die charakteristische Mikrostruktur und führen reichlich kleine, oft radial büschelig vereinigte Nadelchen, die auf Grund ihres Pleochroismus als Glaukophan gedeutet werden. (Aus verschiedenen Gründen möchte in diesem Mineral Riebeckit zu vermuten sein. D. Ref.) Die *Mikrogranite* führen spärlich lichtgrünlichen Augit, welcher der Uralisierung unterliegt. Diese Gesteine stammen vom Wadi de Hatab und von Chalifa. Ein *Trachyt* von Gebel Harrasa bei Menacha mit Sanidin und Plagioklas in scharf umrandeten Einsprenglingen und einer aus lichtgrünem Augit, tiefbrauner Hornblende, Biotit, Apatit und opaken Erzen bestehenden krystallinen Grundmasse, deren eigentlicher Teig wesentlich aus Sanidinleisten besteht. Auffallend ist der reichliche sekundäre Chlorit, der anscheinend aus Biotit hervorgegangen ist. *Feldspatbasalte*, an der neuen Kunststraße bei Uossil geschlagen, teils Dolerite mit granitisch-körniger Grundmasse, zum Teil porphyrisch mit bis 3,5 cm langen, 0,5 cm breiten Feldspateinsprenglingen. Die feiner körnigen Abänderungen enthalten bis eisgroße Mandeln, die mit Chalcedon und drusigem Quarz oder Calcit erfüllt sind. (Z. Dsch. geol. Ges. 45. 451—76.)

SAUER.

F. Becke, *Petrographische Studien am Tonalit des Rieserferners*. II. Teil. (93. II. 1927.) Im Tonalit des Rieserferner u. dessen Schieferhülle setzen gewisse Ganggesteine auf, die nach ihrem Zusammenhange als Tonalitporphyr und dunkle quarzarme Porphyrite bezeichnet werden können, dazu kommt noch Lamporphyr (Kermitit). — Der *Tonalitporphyr* enthält in aschgrauer Grundmasse Einsprenglinge von Quarz, Plagioklas und Biotit, accessorisch Orthit und kleine Granaten in Ikositetradern; der Plagioklas zeigt Zonarstruktur mit einem Kern basischen Andesins, nach dem Rande saurer werdend, u. da aus saurem Oligoklas bestehend. Seinem optischen Verhalten nach ist der in winzigsten Körnchen zusammen mit Quarz und Orthoklas die Grundmasse zusammensetzende Plagioklas von ähnlichem, saurem Charakter wie jene Randzone. Das Hauptgestein der Schieferhülle ist ein feinschuppiger Biotit u. Muskovit führender *Gneisfglimmerschiefer* mit accessorischem Klinochlor, Granat, Turmalin und den üblichen Mikrobestandteilen, Orthoklas scheint zu fehlen, dagegen Plagioklas zugegen zu sein. Im Kontakt ist das Gestein reich an grobschuppigem Biotit, Muskovit bildet quergestellte Blätter und ist ebenso häufig, wie im unveränderten Gestein, accessorisch sind Diathen (meist in Muskovit umgewandelt), ebenso auch Sillimanit, der oft ähnlicher Umwandlung erlag. Die Struktur ist eine

bienenwabenartige. Als Einlagerungen in diesem Kontaktgneis treten auf: *Quarzit*, lichtfarbig, mit etwas Oligoklas, Orthoklas und Muskovit, in Bändern mit Graphit-schüppchen; *Amphibolit*, mit wenig Plagioklas, Zoisit und Pyroxen, *Pyroxengesteine* mit heller oder dunkler grünem Pyroxen von großer Auslöschungsschiefe, reichlichem Granat, Zoisit, wenig Hornblende, lokal Quarz und Calcit. Als Scholleneinschlufs im Randgranitit bei Winkelbad fanden sich in einem feinkörnigen Amphibolzoisit-gneis überaus reichliche, bis 5 mm große Titanite. Die Schiefergesteine des Staller Sattels ergaben sich als rötlichgrauer *Schuppengneis* mit klastischen Bestandteilen und fleckigen Anreicherungen mkr. Granaten (ähnliche Gesteine sind im Erzgebirge weit verbreitet und vom Ref. oft beschrieben worden d. Ref.), ferner als weißer Glimmerschiefer mit Biotit und Klinochlor, endlich ein hellgrauer Fleckschiefer mit viel Plagioklas, Biotit, vereinzelt größeren Muskoviten und einer wesentlich aus Muskovit zusammengesetzten Fleckenmasse, wenig Quarz. Die Stellung dieser Gesteine ist unsicher. (TSCHERMACK's Mitt. 13. 433—64.) SAUER.

A. Wichmann, *Über den Ausbruch des Gunung Awu*. Der letzte Ausbruch vom 7. Juni 1892 des 1500 m hohen Vulkanberges der Insel Sangi bei Celebes kennzeichnet sich als ein überaus heftiger Aschen- und Bimasteinausbruch und war von mächtigen Schlammströmen begleitet. Die Eruption trat plötzlich, ohne Vorboten ein, äußerte sich zuerst in dem Aufsteigen einer gewaltigen Rauchsäule mit Gewitter-entladungen, ging dann in einen Aschen- und Bimasteinregen über und dauerte etwa 4—5 Stunden. Bald nach Beginn der Eruption ergossen sich siedend h. Schlammströme, Schwefelwasserstoff und schweflige Säure aushauchend, die Flanken des Berges herab, zahlreiche Bewohner begrabend und erstickend. 1532 Menschen kamen dabei ums Leben. Die Bildung dieser Schlammströme ist wohl einer gleichzeitigen Entleerung des Kraterbeckens zuzuschreiben. Trotz der großen Schlammmassen ist der Kraterboden, jetzt nach der Eruption, gar nicht so umfangreich, etwa 200 qm groß, und der Krater selbst nur 50 m tief, vielleicht durch zurückgefallene Massen wieder angefüllt. Diese Schlammmasse bestand nach einer Probe aus einem Gemenge von vulkanischer Asche und Bimasteinstücken, dem sich Fragmente von kompakten Augit- und Hornblendeandesiten zugesellen — dieselbe dürfte verhärtet den Habitus des Trafs aus dem Brohlthale annehmen, den man ja auch als Produkt eines Schlamm-ausbruches bezeichnet hat. (Z. Dtsch. geol. Ges. 45. 542—46.) SAUER.

Jos. Blumrich, *Die Phonolithe des Friedländer Bezirkes in Nordböhmen*. In diesem Gebiete treten an drei Punkten Phonolithe in charakteristischen Kegeln hervor: der Hohe Hain bei Mildenau mit 486 m, der Geiersberg bei Friedland 398 m u. der Astberg bei Pridlanz 317 m hoch. Der Geiersberg wie Astberg bestehen aus trachitoidem noseanreichem Phonolith, am Aufbau des Hohen Hain beteiligen sich zwei Varietäten, indem seine östliche Hälfte aus ähnlichem, aber noseanarmen, die westliche Hälfte dagegen aus typischem Nephelinphonolith besteht.

Der Nephelinphonolith des Hohen Hain. Das Gestein ist ziemlich dicht, klotzig, nicht plattig absondernd, durch Anreicherung mikroskopischer Ägirinkristalle kommt eine Art dunkler Fleckung zu stande. Die Grundmasse besteht aus Feldspat, Ägirin- und Nephelinkryställchen und Büscheln eines neuen Mineral, des Hainits. Der spärlich porphyrische Feldspat ist Anorthoklas, am Rande Sanidin, in Schnitten und Spaltblättchen der Längsfläche mit Auslöschung $\alpha : \alpha$ bis 9° . Nosean, der beim Glühen eine schön blaue Farbe annimmt, ist nur spärlich vorhanden. Was nun das in der Grundmasse dieses Phonolithes reichlich vorhandene neue Mineral, den Hainit, betrifft, so liefs sich über seine Form, optisches Verhalten u. chemische Zus. folgendes feststellen.

Es bildet farblose bis schwach gelbliche, stark licht-, doch schwach doppelbrechende Nadelchen und Plättchen; letztere sind bisweilen durchlöchert, skelettartig

entwickelt; sie scheinen sehr widerstandsfähig zu sein und finden sich daher, wenn auch äußerst winzig (höchstens 1 mm lang), in die mit Verwitterungsprodukten des Gesteines erfüllten Hohlräume hineinragend; doch fehlte stets eine terminale Begrenzung. Die Nadeln sind spröde; $H. = 5$. $D. 3,18$. In der Prismenzone begrenzt von Längs- und Querfläche ($78^{\circ} 14'$) u. einem Prisma (gegen Längsfläche $= 31^{\circ} 30'$). Kontaktzwillinge nach a (Zwillings- und Verwachsungsebene) sind nicht selten; gut spaltbar nach b (010). Der Hainit ist optisch positiv, Ebene der optischen Axen nahezu senkrecht zu b, geneigt zu a; die erste Mittellinie tritt normal auf b aus, starke Dispersion um diese, $\varsigma > v$. In einem Schnitte senkrecht c trat die zweite Mittellinie nahezu senkrecht aus. An isolierten Nadeln löscht die breite Fläche a gerade aus, Fläche b hat schiefe Auslöschung ($c : a = 4^{\circ}$). Die Lichtbrechung etwas höher als Apatit (also gegen 1,7), Doppelbrechung gering, doch etwas höher, als beim Sanidin. Die Interferenzfarben gehen im Dünnschliff nicht über das Rot I. Ordnung hinaus, gewöhnlich nur bis Gelb I. Ordnung. — Für Feststellung der chemischen Zus. konnten nur Mikroreaktionen ausgeführt werden, aus welchen sich ergibt, daß der Hainit ein Silikat von Na, Ca, Ti u. Zr zu sein, Mg, Al aber zu fehlen scheint; es würde demnach in die Nähe der für die nordischen Eläolithsyenite charakteristischen Silikate: Rinkit, Mosandrit, Låvenit, Wöhlerit, Rosenbuschit zu stellen sein. — Der Phonolith ist reich an feinen Drusenräumen, welche oft ganz mit Analcim erfüllt sind; in ihnen finden sich nicht selten reichlich wasserhelle Albitkryställchen, in zachen, besonders den dunklen Partien angrenzenden Hohlräumen, reichlich Ägirin und fast überall Hainit. Die Bildung dieser Drusenmineralien fällt, mit Ausnahme des Analcims, wahrscheinlich noch in das Ende der Gesteinsbildung selbst und wird mit den Pegmatitbildungen der Eläolithsyenite verglichen. — An zweifellos sekundären Bildungen wurden noch nachgewiesen: Phillipsit, Chabasit, Comptonit, Calcit und Pseudomorphosen von Phillipsit nach Calcit.

Die trachitoiden Phonolithe. 1. Am Hohen Hain ist das Gestein dünnplattig, stark verwittert, arm an porphyrischen Einsprenglingen (Feldspäten); 2. am Geiersberge reicher an diesen wie auch an Ägirin; 3. im stark verwitterten Gestein des Astberges sind die porphyrischen Feldspäte recht reichlich, aber nicht größer als 3 mm, der Phonolith ist infolge Verwitterung gefleckt.

Mikroskopische Bestandteile, allen dreien gemeinsam, sind: Nephelin, Titanit, Magnetit, Augit, Nosean, Apatit und Glas, dazu in 1. und 2. Hainit und braune Hornblende. Die Feldspateinsprenglinge sind auch hier Anorthoklase mit einer jüngsten, der extratellurischen Periode angehörigen Hülle von Sanidin. Im Phonolith 2. besitzt der Augit isomorphe Schichtung, sanduhrförmigen Aufbau, grauen Kern und Schale von Ägirin. Die Hornblende zeigt die bekannten Resorptionserscheinungen. Die Phonolithe 1. und 2. sind feindrusig, meist mit Analcim erfüllt, 2. enthält darin größere Hainitkrystalle, auf eigentlichen Spalten zeigt 1. größere Analcimdrusen u. zahlhgen Comptonit. (TSCHERMACK's Mitt. 13. 463—95.) SAUER.

A. Model, *Molybdänverbindungen im Serpentin des Rothenkopfs, Zillerthal*. Im Steinkar des Rothenkopfs nahe am schwarzen See, etwa 50 m über dessen Spiegel, finden sich in Blöcken des Serpentin inmitten desselben kleine knollige Partien von Grammatit umgeben, die aus Molybdänglanz bestehen und einen pulverigen gelben Anflug von Molybdänocker tragen. (TSCHERMACK's Mitt. 13. 532—33.) SAUER.

H. O. Lang, *Beiträge zur Systematik der Eruptivgesteine*. In dem ersten Teile der Erörterungen, welche sich wesentlich gegen ROSENBUSCH's Auffassung des Grundgebirges wenden (91. II. 363), versucht der Vf., durch Interpretation von Analysen festzustellen, daß die Gesamtheit der sogen. alten krystallinen Schiefer, das eigentliche Grundgebirge eine Einheit bilde im J. BÖTH'schen Sinne, d. h. als Erstarrungskruste aufzufassen sei, die nur in ihren obersten Teilen eine gewisse Veränderung

erlitten habe. Auf Strukturerscheinungen wird dabei keinerlei Rücksicht genommen, auch nicht darauf, daß z. B. im Erzgebirge den krystallinen Schiefern mächtige Komplexe von klastischen Gesteinen eingeschaltet sind. Wohl vermag der Vf. die verschiedenen Gneiße seinen Eruptivtypen im großen und ganzen einzureihen (es würde das z. B. auch bei einer großen Reihe von versteinerungsführenden Grauwacken, Arkosen und Thonschiefern gelingen. D. Ref.), wo dies nicht geht, wie z. B. bei den graphitführenden Kinzigiten — hier ist auch die Graphitführung schon störend —, da wird Verwitterung angenommen, welche das Gestein völlig verändert habe, und doch giebt es nach den hinlänglichen Erfahrungen des Ref. keinen Gneiß, der in so frischer Erhaltung sich darböte, wie gerade der Kinzigit.

In einem zweiten Abschnitte wendet sich Vf. gegen vier Sätze LUNCK's. 1. Das Verhältnis der Summe der Säuren zu jener der Basen ist bestimmend, ob Quarz, ob Nephelin und Leucit oder Feldspäte zur Ausscheidung gelangen. Vf. zeigt an einer großen Anzahl von Analysen, daß der Quotient (Säuresumme durch Basen) bei einerseits quarzführenden, andererseits quarzfreien Gesteinen korrespondierende Werte zwischen 1,79 bis herab auf 0,93 liefern kann. — 2. Von dem Verhältnis $Al_2O_3 + Fe_2O_3 : CaO + MgO + FeO$: Alkali hängt es ab, ob basische Mineralien sich ausscheiden, und welcher Art sie sind. — Vf. betont, daß die Fassung dieses Satzes wegen ihrer Unbestimmtheit eine nähere Diskussion hindere. — 3. Das Verhältnis von $K_2O : Na_2O$ ist bedingend für die Bildung von Leucit und Nephelin. — Das trifft nur teilweise zu. Zahlreiche Vorkommnisse lassen aus diesem Verhältnis nicht auch auf das der genannten Mineralien schließen. — 4. Die Art der sog. basischen Gemengteile steht in Beziehung zu dem Verhältnisse $CaO : MgO + FeO + MnO$. — Dieser Satz kann auch nicht generell gelten für die Führung von Biotit, Hornblende, Angit, Diallag, Olivin. — Man wird die Berechtigung dieser Ausführungen des zweiten Teiles zugeben müssen. (TSCHERMACK's Mitt. 13. 496—531.) SAUER.

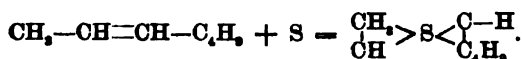
Otto Mühlhäuser, *Über das im Trentonkalksteine vorkommende Erdöl*. Durch die Mitteilung von G. LUNGE (Z. angew. Ch. 1894. 69) wurde eine Lücke in der Litteratur über amerikanisches Erdöl, speziell über das an Schwefelverb. reiche Ohioöl ausgefüllt. Die Bezeichnungen Limaöl, Ohioöl, die für dieses Erdöl gebraucht werden, sind nicht scharf genug, besser ist Trentonkalksteinöl, da es in dem unterirdischen Kalkstein gelagert ist, aus welchem es seit 1885 gewonnen wird. Die Erdölgewinnung in Ohio war bis zu diesem Zeitpunkte eine verhältnismäßig geringe, in Summa ca. 600 000 Barrels. Die ausgebeuteten Schichten gehörten dem Benea-Sande an. Im Jahre 1885 wurde mit dem Anzapfen des Kalksteinöles begonnen, allein das Öl war wegen der widerlichen, schwefelhaltigen Riechstoffe, die es enthielt, unwendbar, höchstens zu Heizzwecken zu gebrauchen. Zahlreiche Patente wurden auf die Entschwefelung des Limaöles genommen, bis es endlich HERMANN ERASCH gelang, das vorgesteckte Ziel zu erreichen. Er entschwefelt das Erdöl mit den Oxyden des Kupfers. Der als Nebenprod. abfallende Schwefel würde genügen, um sämtliche H_2SO_4 , welche die Vereinigten Staaten benötigt, darzustellen.

Unter anderen haben sich auch CH. MABERY und A. SMITH (Amer. Chem. J. 91. 233) mit der Abscheidung und Isolierung der Schwefelverb. beschäftigt. Sie untersuchten I. Findleyöl, das fast ganz unter $150^\circ C$. destilliert. 250 l wurden mit wss. $HgCl_2$ -Leg. ausgeschüttelt. Es wurde ein schwerer flockiger Nd. erhalten, welcher getrocknet, gepreßt u. bei Ggw. von A. mit H_2S zersetzt wurde. Das rote Quecksilbersulfid wurde abfiltriert u. das alkoh. Filtrat mit W. gefällt. Das ausgeschiedene destillierte Öl war farblos u. hatte bei 20° das spez. Gewicht 0,8543. Die einzelnen Fraktionen gaben bei der Schwefelbestimmung Zahlen, auf Grund welcher MABERY und SMITH annehmen, daß diese Verb. mit den Sulfiden der Reihe $(C_nH_{2n+1})_2S$ identisch sind, worin sie auch die Siedepunktsgrenzen und die Verbindbarkeit mit $HgCl_2$ bestärken.

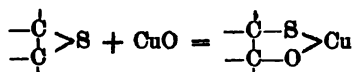
II. 501 Petrolreinigungssäure (Sludge-acid) wurden mit W. verd., mit Kalk neutralisiert und das Filtrat mit Dampf destilliert. Die vordem an H_2SO_4 gebundenen und als Ca-Salz vorliegenden Öle wurden gespalten u. gingen mit dem Dampf über. Es wurden 2270 g Öl erhalten, welche farblos und frei von H_2S waren u. bei 16,5 C. das spez. Gewicht von 0,9245 hatten. Bei Atmosphärendruck destilliert, zersetzte es sich, bei 100–150 mm Druck konnte es unzersetzt fraktioniert werden. In der Fraktion 80–90° wurde Heptylen gefunden. Sämtliche Fraktionen bestanden aus schwefelfreien Stoffen von penetrantem Geruche und aus schwefelhaltigen Substanzen, welche folgendermaßen von einander geschieden wurden. Das Öl wurde in Alkohol gelöst und ein kleiner Überschuss von $HgCl_2$ zugegeben, es entstand ein Niederschlag, welcher in A. gelöst und mit H_2S zersetzt wurde, das alkoh. Filtrat wurde mit Wasser gefällt. Man erhielt so die Schwefelverbindung, welche gewaschen, getrocknet u. fraktioniert wurden. Die Schwefelbestimmung spricht für Körper der Reihe $(C_nH_{n+1})_2S$, welche von MABERY und SMITH auch angenommen wurden. Allein die Siedepunkte der drei Reihen $(C_nH_{n+1})_2S$, $C_nH_{n+1}SH$ und $C_nH_{n+1}S$ liegen so nahe bei einander, daß man aus Siedepunkt u. Schwefelgehalt allein nicht auf das Vorliegen von Alkylsulfiden der Reihe $(C_nH_{n+1})_2S$ schließen darf. Gegen diese Annahme spricht auch die Ausziehbarkeit der Sulfide durch konz. H_2SO_4 , welche Eigenschaft die Sulfide der Reihe $C_nH_{n+1}S$, die Thiophene, besitzen. Da man aber annehmen muß, daß alles Erdöl und die darin enthaltenen Schwefelverbb. sich bei niedrigerer Temperatur gebildet haben, und letztere aus den ungesättigten Kohlenwasserstoffen durch Addition von S oder H_2S entstanden sind, so wird man folgende Gruppen darin vermuten:



Dann ungesättigte Kohlenwasserstoffe, z. B. das Heptylen:



Derartig geschwefelte Kohlenwasserstoffe werden CuO anlagern können:



und beim Erhitzen unter Abgabe von Schwefel zerfallen. Die großen Ölfelder des Trentonkalksteines liegen im nordwestlichen Teile von Ohio und im westlichen Teile des Staates Indiana, in den Sammelgebieten der dem Erie-See auströmenden Flüsse Maumee, Sandusky und Portage. Im Jahre 1885 wurden in Ohio 650 000, 1889 bereits 12 471 000 Barrels Erdöl gefördert. Jetzt werden täglich 65 000 Fafs nach dem ERASCH-Prozess verarbeitet. Nach HERMANN FROSCHE enthält das Trentonkalksteinöl im Maximum 1%, im Minimum 0,4% Schwefel. (DINGL. Pol. J. 292. 116–18.) MUEHLERT.

P. Melikoff und L. Pissarjewsky, *Chemische Analyse des Meteoriten von Zabrodje*. Der Meteorit fiel am 10/22. Sept. 1893 im Dorfe Zabrodje, Gouvernement Wilna, nieder. Er gehört zu den Chondriten, wiegt 3155 g u. hat die Gestalt eines stumpfen Kegels mit ovaler Grundfläche. Seine Oberfläche ist mit einer $\frac{1}{8}$ mm dicken schwarzen Rinde bedeckt. Darunter befindet sich eine harte graue Silikatmasse von feinkörniger Struktur, in welcher glänzende, hellgraue Metallkörner zerstreut sind. Außerdem kommen in der Silikatmasse noch Schwefeleisen und kleine schwarze Krystalle von Chromeisen vor. Das spez. Gewicht des Meteoriten ist 3,71 bei 20°. Die Zusammenstellung der Ergebnisse der Analyse ergibt Folgendes: 1. In Salzsäure lösen sich 59,08%, 2. der Meteorit besteht aus:

NiFe ₂	FeS	P ₂ O ₅	FeCrO ₄	Olivin	unlös. Silikat
9,31%	6,6%	0,19%	0,7%	42,77%	40%

Die unl. Silikate bestehen vielleicht aus Albit u. Bronzit. 3. Die ganze Silikatmasse des Meteoriten (82,77%) hat folgende Zus.:

SiO ₂	MgO	CaO	FeO	MnO	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O
39,39%	22,37%	2,32%	13,84%	1,11%	2,12%	1,21%	0,41%

(Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 1235—38. 28/5. [28/4.] Odessa. Univ.)

MEYER.

R. Nasini und F. Anderlini, *Thermalwasser von Monte Irone*. Die folgenden Zahlen geben an, wieviel Gramme in 10 kg des Wassers gelöst sind: Gesamtkohlensäure 1,6634, freie und halbgebundene Kohlensäure 1,0216, gebundene Kohlensäure 0,6318. Fester Rückstand des Wassers, bei 100° getrocknet = 53,485.

Chlornatrium, NaCl	34,0294	Na-Dicarbonat, NaHCO ₃	1,4824
Chlorkalium, KCl	1,5332	Ca-Dicarbonat, CaH ₂ C ₂ O ₄	0,8970
Chlorammonium, NH ₄ Cl	0,1165	Fe-Dicarbonat, FeH ₂ C ₂ O ₄	0,0116
Chlorlithium, LiCl	0,0128	Ca-Sulfat, CaSO ₄	12,6310
Chlormagnesium, MgCl	3,0674	Thonerde, Al ₂ O ₃	0,0015
Brommagnesium, MgBr	0,0973	Kieselsäure, SiO ₂	0,6639
Jodmagnesium, MgJ	0,0040		

Außerdem Spuren von organischer Substanz, Borsäure, Strontian, Mangan und sehr geringe Spuren von Arsensäure und Phosphorsäure. (Gaz. chim. ital. 24. 327 bis 342. 7/5. Padua.)

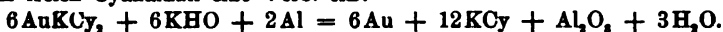
SACHSSE.

Patente.

K. Moldenhauer, Frankfurt a. M., *Fällung von Gold aus Cyanidlösungen durch Aluminium*. Das Verfahren besteht darin, daß statt des bisher gebräuchlichen Zinks Aluminium zur Ausscheidung der Edelmetalle aus ihren freien Alkali enthaltenden Cyanidlösungen verwendet wird. Während Zink hierbei mit den Cyanalkalien eine Verbindung eingeht:



u. infolgedessen die Cyanalkalien (sowohl die an die Edelmetalle gebunden gewesenen als auch die freien) verbraucht, scheidet das Aluminium die Edelmetalle sehr rasch aus ihren Cyanidlsgg. aus, geht jedoch weder mit dem gebunden gewesenen, noch mit dem freien Cyanalkali eine Verb. ein:



Es tritt also bei Anwendung von Aluminium eine Regenerierung der Cyanalkalien ein, die dann vom neuen zum Lösen der Edelmetalle benutzt werden. (Patentbl. 15. 422. DRP. 74 532. 2/8. 93.)

E. Knoevenagel, Heidelberg, *Darstellung des Methylendiacetessigesters u. seiner Homologen*. 2 Mol. Acetessigester werden mit 1 Mol. eines Aldehyds der Fettreihe (Formaldehyd, Acetaldehyd etc.) bei Ggw. von $\frac{1}{100}$ — $\frac{1}{10}$ Mol. irgend eines primären oder sekundären Amins (Äthylamin, Diäthylamin, Anilin, Piperidin etc.) unter guter Kühlung der Mischung kondensiert. Oder man kondensiert zunächst gleiche Moleküle Acetessigester und Aldehyd nach bekannten Methoden (z. B. mittels Salzsäuregas) und kombiniert die so gebildeten ungesättigten Körper bei Ggw. von Alkalien oder primären oder sekundären Aminen mit einem weiteren Molekül Acetessigester.

Die so erhaltenen Körper sind 1.5-Diketone (der Methylendiacetessigester ist ein unter 20 mm Druck zwischen 190 und 205° nicht ohne Zers. sd. Öl, der Äthylidendiacetessigester schmilzt bei 79—80°) und sollen nach dem Patent Nr. 73 793 in Δ -Keto-R-hexene übergeführt werden. (Patentbl. 15. 436. DRP. 74 885. 28/4. 93.)

Schluss der Redaktion: den 19. Juni 1894.

Mineralogische und geologische Chemie. B. Kosmann, Chemische Bindung des sogenannten Krystallwassers in den Mineralien 60. — P. Jannasch u. J. Locke, Chemische Ueters. des Topases 61. — L. V. Pirsson, Krystallformen des Enargits 62. — R. L. Packard, Varietät aus Utah 62. — S. L. Penfield, Krystallformen des Willemits 63. — T. L. Walker, Nickelhaltiger Eisenkies von der Murraygrube 63. — S. L. Penfield u. W. T. H. Howe, Chemische Zusammensetzung des Chondrobits etc. 63. — F. Klockmann, Übersicht über die Geologie des nordwestlichen Harzes 65. — Hauchecorne, Die angeblichen Steinkohlenfunde der Eifel 66. — C. A. Tenne, Gesteine der äthiopischen Vulkanreihe 67. — F. Becke, Petrographische Studien etc. 67. — A. Wichmann, Ausbruch des Gunung Awu 68. — Jea Blumrich, Die Phonolithe des Friedländer Bezirkes 68. — A. Model, Molybdänverbb. in Serpentin des Rothenkopfs 69. — H. O. Lang, Systematik der Eruptivgesteine 69. — Otto Mühlhäuser, Über das im Trentonkalksteine vorkommende Erdöl 70. — P. Melikoff u. L. Pissarjewsky, Chemische Analyse des Meteoriten von Zabrodje 71. — R. Nasini u. F. Anderlini, Thermalwasser von Monte Irone 72.

Patente 72.

Namenregister.

- | | | | |
|--------------------------|---------------------|-------------------------|--------------------------------|
| Anderlini, F. 72. | Eckenroth, H. 40. | Kretschmer, F. 36. | Pick, F. 55. |
| Argel, A. 27. | Eijkman, J. F. 1. | Kruse, W. 50. | Pirsson, L. V. 62. |
| Aschütz, R. 25. | Elser, M. 54. | Landolt, H. 5. | Pissarjewsky, L. 71. |
| Appiani, G. 29. | Fermi, C. 48. | Landsteiner, K. 56. | Recoura, A. 19. |
| Arctowski, H. 23. | Finckh, J. 28. | Lang, H. O. 69. | Retgers, J. W. 17. |
| Arctowski, H. 23. | Fischer, E. B. 52. | Lassar-Cohn 56. | Rohde, 45. |
| Arson, H. 48. | Fischer, E. 34. | Lehmann, O. 7. | Rothenburg, R. v. 31. |
| Ballard, H. H. 37. | Forcrand, de 26. | Lengfeld, F. 37. | Ruhemann, S. 42. |
| Bamberger, E. 24. 38. | Formánek, E. 58. | Leo, H. 49. | Schöne, E. 17. |
| Bishop, A. 47. | Franck, L. 18. | Lepierre, C. 18. | Schoumow-Simanowsky, E. O. 58. |
| Becke, F. 67. | Friedel, C. 27. | Levy, M. 57. | Schultze, M. 60. |
| Ben, J. 58. | Friedheim, C. 19. | Lillienfeld, L. 55. | Senderens, J. B. 22. |
| Berthelot 29. | Ghira, A. 1. | Locke, J. 61. | Smith, W. R. 38. |
| Betz, O. 25. | Gruber, M. 53. | Magnani 27. | Sondermann, R. 49. |
| Betz, H. 16. | Guerbet 40. | Markwald, W. 43. | Starck, v. 57. |
| Blumrich, J. 68. | Guye, P. A. 8. | Markownikoff, W. 24. | Stauss, W. 29. |
| Bodzynski, A. 46. | Hantzsch, A. 32. | Massot, W. 27. | Stieglitz, J. 37. |
| Boakeleeven, M. van 23. | Harnack, E. 47. | Melikoff, P. 71. | Stone, W. E. 31. |
| Bühl, J. W. 16. | Hauchecorne 66. | Menozi, A. 29. | Strindberg, N. 8. |
| Bryn, C. A. Lobry de 29. | Howe, W. T. H. 63. | Miller, W. v. 45. | Surawicz, S. 15. |
| Bucherer, H. 35. | Hüppe, F. 47. | Mittelbach, F. 47. | Tammann, G. 14. |
| Buckingham, E. 5. | Isaef 52. | Model, A. 69. | Tanatar, S. 26. |
| Carrara, G. 9. | Ivanoff 52. | Mühlhäuser, O. 70. | Tanret, C. 46. |
| Castellier, H. Le 7. | Jannasch, P. 61. | Mühsam, R. 53. | Tenne, C. A. 67. |
| Cieski, K. v. 52. | Jennings, W. L. 34. | Nasini, R. 72. | Trevor, J. E. 9. |
| Clausen, L. 36. | Joannis 22. | Natanson, L. 14. | Ullik, F. 31. |
| Claus, A. 9. | Jones, W. 35. | Nernst, W. 7. | Villard, P. 15. |
| Cohen, E. 12. 14. | Kamen, L. 49. | Nickel, E. 8. | Voges, O. 52. |
| Cordes, A. 11. | Kastle, J. H. 11. | Noyes, W. A. 37. | Walker, T. L. 63. |
| Cosinck, O. de 36. | Kayser, R. 58. | Oliveri, V. 27. | Weger, M. 24. |
| Cramer, E. 54. | Kedrowski, W. 48. | Otto, R. 26. | Wells, H. L. 18. |
| Crisier 22. | Klockmann, F. 65. | Paal, C. 36. | Wendel, W. 60. |
| Curling, C. H. 11. | Kluczenko, B. 49. | Packard, R. L. 62. | Wichelhaus, H. 42. |
| Delany 11. | Kock, K. 40. | Paternò, E. 27. | Wichmann, A. 68. |
| Dewenter, C. M. van 14. | Körber, B. 50. | Paul, T. 13. | Wiedeburg, O. 1. |
| Dresel, O. 41. | Konowaloff, M. 33. | Pauly, H. 25. | Wood, R. W. 11. |
| Dula, R. S. 59. | Kortright, F. L. 9. | Penfield, S. L. 18. 63. | Woyczynski, C. v. 18. |
| | Kosmann, B. 60. | Pernossi, L. 48. | Zoja, L. 46. |
| | Kothe, R. 41. | Petruschky, J. 51. | Zoppellari, I. 9. |
| | Kramm, W. 59. | Phillips, F. C. 5. | |

Jute-Sackband,

4fach bis 6fach à 60 Pf. per Kilogr., 8fach bis 11fach à 65 Pf. per Kilogr.

Sackcordel,

gute, starke Qualität à 75 Pf. per Kilogr.

Plombenschnur

zum Zubinden der Säcke, welche plombiert werden sollen, à 100 Pf. per Kilogr.

Näh-Bindfaden

zum Zunähen der Säcke à 110 Pf. per Kilogr. liefern als Spezialität [138]

Brüder Holtschmidt,
Braunschweig. 67.

Laboranten, Pharmazeuten, Chemiker

welche den Betrieb einrichten und eventuell dauernd übernehmen können, von techn. pharmaz. und photographischen Spezialartikeln feinsten Marken wie **Extrakte, Alkaloide, Metalle** und **andere Salze, Cyankalium, Oxalsäure**, äther. Produkte und moderne organische Präparate finden zeitweilig oder dauernd günstiges Engagement. Off. sub K. 8737 an **Rudolf Mosse, Frankfurt a. M.** [137]

Prompte
Bedienung

Thüringische Glasinstrumentenfabrik

von **Alt, Eberhardt & Jäger,**
Ilmenau in Thüringen.

Reelle
Preise

Eigene Hohlglashüttenwerke,

Glasschleiferei, Lampenbläsereien,

Thermometer- und Holzwaarenfabriken — Mechanische Werkstatt.

◆ **Schriftmalerei und Emaillieranstalt.** ◆



Spezialität: [101]

Grosse Glaskörper

(Glocken, Flaschen) bis 40 Liter Inhalt.

Apparate

für alle speziellen Untersuchungen der Technik.

Aräometer

amtlich geprüft für Wissenschaft und Technik.

Lager von Glasgefässen

für naturwissensch. Museen, Apotheken, Laboratorien.

Vollständige Einrichtungen von chemischen Laboratorien.

Naturwissenschaftliche Apparate und Utensilien.

Bakteriologische, gasanalytische, bodenkundliche, chemische, physikalische u. mikroskopische Glasapparate.

Amtlich geprüfte Thermometer aus Jenaer Normalglas, sowie Kochflaschen u. Kochbecher aus Jenaer Geräteglas.

Chemische u. Ärztliche Thermometer
mit Prüfungscheinen.

☛ **Sämtliche Apparate werden auf das Exakteste nach neuesten wissenschaftl. Prinzipien ausgeführt und vor dem Versand auf ihre Brauch-**

Kaufgesuch gut. chem. Fabrik
bei beliebiger Anzahlung [136]
Pharm. Centralinstitut, Berlin W. S.

VON PONCET, GLASHÜTTEN WERKE,

Berlin S.O., Köpnickerstrasse 54.



Fabrik und Lager
aller

Gefässe und

Gerätschaften

für chem. pharmac.

Zwecke,

desgl. **Schau- und**

Verpackungsgefässe

für Chemikalien, Drogen,
Parfumerie etc.

Neu! Filtrirtrichter mit Innenrippen,
sehr praktisch. [99]

Preisverzeichnisse gratis und franko.

Japanlackfarbe,

peinture brillante du Japon,
schützt Holz und Metalle gegen atmosphärische Einflüsse besser als Ölanstrich oder Lacküberzug. [113]

Societät Molijn & Co., Rotterdam.

Central-Blatt.

Vollständiges Repertorium

für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie.

Redaktion: Professor Dr. Rudolf Arendt
in Leipzig-Gohlis, Sidonienstrasse 7, I.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Dr. G. BODLÄNDER in Clausthal i/H. — Dr. E. FROMM in Freiburg i. B. — Dr. HEFELMANN in Dresden. — Prof. Dr. JANECK in Agram. — Dr. RICH. JOS. MEYER in Berlin. — Dr. F. MUHLERT in Prag. — Prof. Dr. W. NERNST in Göttingen. — Prof. Dr. F. NIES in Hohenheim. — Prof. Dr. R. SACHSE in Leipzig. — Dr. A. SAUER in Heidelberg. — Dr. V. WACHTER in Nördlingen. — Dr. A. WIETOL in St. Petersburg.

Verlag von LEOPOLD VOSS in HAMBURG, Hohe Bleichen 34.

LXV. Jahrgang (IV. Folge. VI. Jahrgang) Band II.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände.

Jeden Band wird Sach- und Namenregister beigegeben. Preis des Bandes 30 Mark.

Inhalt: Anorganische Chemie. H. Brereton Baker, Der Einfluss von Feuchtigkeit etc. 73. — E. Divers u. T. Haga, Oximidosulfonate etc. 74. — C. Pollacci, Oxydierende Wirkung der Luft auf Schwefel 74. — Ernest H. Cook, Einwirkung der Wärme auf Jodate etc. 74. — B. Brauner, Fluoplumbate etc. 74. — Valentiner und Schwarz, Chemisch reine Salpetersäure 74. — C. Montemartini, Dimorphismus des Kaliumfluorborats 75. — Paul Steiner, Absorption des Wasserstoffs in Wasser etc. 75. — W. Holt u. W. E. Sims, Oxydation von Alkalimetallen 75. — A. W. Titherley, Die Amide von Natrium etc. 75. — L. L. de Coninck, Zusammensetzung des kohlensauren Ammoniaks des Handels 75. — Arthur Smithells u. Frankland Dent, Die Struktur etc. der Cyanamme 76. — Louis Kahlenberg, Reduktionsgeschwindigkeit von Eisenchlorid durch Zinnchlorür 76. — Georges Charpy, Umwandlung des Eisens etc. beim Härten 77. — Paul Sabatier, Kupferbromid 78.

Organische Chemie. A. Trillat u. R. Cambier, Einwirkung des Trioxymethylens etc. 73. — P. Anderlini, Anhydride der Korksäure etc. 79. — A. Richardson, Einwirkung des Lichtes auf Oxalsäure 79. — F. Anderlini, Einwirkung von Äthylendiamin auf Diarbonsäuren 79; Einwirkung des Äthylendiamins auf die Anhydride zweibasischer Säuren 79. — G. Magnanini und T. Bentivoglio, Einwirkung des Essigsäureanhydrids auf Bernsteinsäure etc. 79. — Paul Adam, Brechinstein 79. — L. Barthe, Neue Derivate des Cyanessigesters etc. 79. — D. Holde, Zur Kenntnis des Sonnenblumenöles 79. — Arthur W. Palmer, Dimethylarsin 80. — J. Cavalier, Monoäthylphosphorsäure 80. — R. Thomas-Mamert, Aminofumarderivate 80. — E. Haworth u. W. H. Perkin jun., Hexamethylendibromid 81. — W. H. Perkin jr., Die Cis- und Transmodifikation von Tetraäthylendicarbonensäure etc. 82. — B. Tollens, Pentosen etc. 82. — C. Smith, Natürliche Oxalalosen 83. — G. Pellizzari u. G. Cuneo, Amidoguanidin etc. 83. — R. Nietzki u. Jean Schneider, Über einige Derivate des Pseudocumols 83. — A. Béhal u. E. Choay, Die Schmelzpunkte einiger Phenole etc. 84; Zusammensetzung des Kreosots 85. — Freundler, Wundaräther mit aromatischen Radikalen 85. — G. Ampola, Verbindung der Pikrinsäure mit Anethol 86. — Oechsner de Coninck, Nitrobenzoesäure 86. — C. H. v. Hösle, p-Oxybenzoesäuremethylester 86. — H. Lange, Zur Kenntnis der Truxillsäuren 87. — A. Wehler, Zur Kenntnis des Resacetophenons 87. — C. Liebermann, Über Truxen 87. — P. Genyresse, Aromatische Sulfone 88. — A. Wohl, Reduktion der Nitroverb. 89. — A. Rosenstiehl, Gefärbte etc. Derivate des Di- oder Triphenylmethans 89. — Ch. Lauth,

Derivate der Oxazin- und Euhodinreihe 89. — Hugo Weil, Tetramethyldiamidobenzhydrol 89. — C. Willgerodt, Berichtig. der Ansichten V. Meyer's über Jodosoverbb. 90. — Eliasberg, Jodbasen 91. — E. v. Meyer, Phenylisoxazononimid 91. — R. Meldola u. F. Southerden, Azo-p-kresolderivate 91. — F. Stanley Kipping, α -Hydrindone etc. 92. — Arthur Heidenreich, Über Indoxazene 92. — Ossian Aschan, Campherformel von Bredt 93; Bildung des Campherchinons etc. 93. — P. Heermann, Herrn C. Duisberg zur Erwidernng 94. — K. Lagodzinski, Über β -Anthrachinon 94. — T. Klobb, Verbb. des Pyridins mit Permandanaten 94. — St. Niementowski, Synthesen der Chinolinderivate 95. — Victor Jacobson, Derivate des Opiazons 96. — G. Ciamician u. P. Silber, Konstitution des Cotoins 97. — W. v. Miller und J. Plöchl, Die Blausäure ein Reagens auf symmetrische Oxime etc. 97; Über stereoisomere Anilverb. 98. — A. Ladenburg, Krystallform des weinsauren β -Pipicolins 99. — G. Bertrand, Der Saft des Lackbaumes 99. — Ph. Barbier u. L. Bouveault, Das Geraniol des Öles von Andropogon Schönanthus 100.

Gärungschemie und Bakteriologie. A. Béchamp, Gärung der Äpfelsäure 100. — W. Kruse, Eine allgemein anwendbare Verbesserung des Plattenverfahrens 101. — A. Neumann, Zur Frage über die desinfizierende Wirkung der wasserlöslichen rohen Carbonsäure etc. 101. — A. Zinno, Kenntnis der Biochemie der Bakterien 101. — M. Lang u. Ed. v. Freudenreich, Über *Oidium lactis* 102. — K. B. Lehmann, Über die Sauerteiggärung etc. 102. — Prozorowski, Über die Wirkung von Kaffee etc. auf pathogene Mikroorganismen 102. — El. Metschnikoff, Unters. über die Cholera etc. 102. — F. F. Westbrook, Zur Kenntnis der Toxine der Cholera 103. — Mandelstamm, Über die Cholera etc. 103. — Karl Kresling, Zur Biologie und Chemie des Tuberkel- und des Rotschäbillus 103.

Analytische Chemie. H. Behrens, Mikrochemische Prüfung des Chinins 104. — E. H. Ekker, Bestimmung von Natriumhydrosulfit 106. — W. Windisch, Ein Verfahren zur titrimetrischen Bestimmung der Schwefelsäure 108. — A. C. Haysse, Kalorimetrische Schwefelwasserstoffbestimmung 108. — P. Jannasch, Bestimmung des Schwefels in Sulfiden, sowie Ermittlung ihres Arsengehaltes 109. — A. Villiers u. M. Fayolle, Nachweis von Chlorwasserstoffsäure 110. — R. Engel, Trennung von Chlor etc. 110. — A. Villiers und M. Fayolle, Nachweis von Bromwasserstoff bei Gegenwart von Jod 111. — Hugo Neubauer, Bestimmung der Phosphorsäure als Magnesiumpyrophosphat 111. — B. B. Ross, Direkte Bestimmung der citratföhligen Phosphorsäure 111. — F. A. Gooch und B. Hodge, Nachweis und Abscheidung des Arsens bei Gegenwart von Antimon und Zinn 112. — Fr. Abba, Die Erkennung des Arsens im Malzmehl mit Hilfe von *Penicillium brevicaulis* 112. — Leopold Schneider, Chemische Unters. des Stahles 112. — O. Bach, Zur Wertbestimmung des Zinkstaubes 113. — Frank L. Teed, Unters. von Phosphorzinn 114. — W. P. Mason und J. W. Bowman, Gold- und Silberverlust bei der Schlackenprobe 114. — Ernest Barillot, Neue Reaktion auf Colchicin 114. — Julius C. Lewinsky, Nachweis des Asparagins etc. 114. — E. Schulze, Analyse der Pflanzensamen 115. — J. L. Beeson, Bestimmung der Rohfaser im Zuckerrohr 115. — A. Heinebuch, Nachweis geringer Zuckermengen im Harn 115. — L. Barthe, Neue Methode zur Bestimmung der Salicylsäure etc. 116. — John A. Miller, Analyse des Malzes 116. — W. de la Royère, Vegetabilische und animalische Öle 116. — A. Jolles, Zur Kenntnis der Gallen etc. 116. — O. Glücksmann, Methoden der quantitativen Blausäurebestimmung etc. 116. — Ed. Späth, Zur Unters. etc. von Mehlsorten 117. — Balland, Über Fehlerquellen bei der chemischen Analyse der Mehle etc. 118. — Parker C. Mac Ilhiney, Analyse der Lacke 118. — P. Vieth, Zur Berechnung der Bestandteile der fettfreien Milchtrockensubstanz 119. — Mats Weibull, Kann man das spezifische Gewicht einer Milch, die geronnen ist, genau bestimmen? 119. — Walther Hempel, Die Milchunters. Julius Lehmann's 120. — A. H. Allen und C. G. Moor, Änderung in der Zusammensetzung der Butter durch lange Aufbewahrung 121. — F. J. Büttgenbach, Die gebräuchlichsten agrikulturchemischen Unters. 121. — Jos. Herz, Der Nachweis der Milchfälschungen etc. 121. — A. H. Allen und C. G. Moor, Nachweis von erschöpftem Ingwer 121. — E. G. Clayton, Über Citronen- und Orangenschale 122. — W. Harry Stanger und Bertram Blount, Die Prüfung hydraulischer Cemente 122. — Carl Otto Weber, Analyse von Kautchukartikeln 123.

Technische Chemie. C. Häussermann und Wilh. Naschold, Herstellung von Kaliumchlorat etc. 124. — Claude Vautin, Die Elektrolyse geschmolzener Salze 125. — J. Wiernik, Konzentration von Alaunmutterlaugen 125. — Friedrich Gruy, Darstellung von Aluminiumsulfid 126. — James S. de Benneville, Versuche über Wolframeisen 126. — Hanns Freiherr Jüptner von Jonstorff, Beitrag zu den Vorgängen bei Herstellung von fertigem Schweisseisen 127. — J. O. Arnold und A. A. Bead, Versuche über den Zustand, in welchem Kohlenstoff im Stahl existiert 127. — G. A. Goyder, Die Einwirkung von Cyankalium auf Gold etc. 128. — H. C. Prinsen Geerligs, Der Gebrauch von Schwefel in den Zuckerfabriken 128. — L. Jesser, Alkalitäten 128. — G. de Astis, Einwirkung

Chemisches Central-Blatt.

1894 Band II.

Nr. 2.

11. Juli.

Anorganische Chemie.

H. Brereton Baker, *Der Einfluss von Feuchtigkeit auf chemische Reaktionen.* In Fortführung seiner früheren Untersuchungen (93. II. 137) stellte der Vf. fest, daß Schwefeltrioxyd mit stark getrocknetem Kalk nicht reagiert, daß aber eine Spur Feuchtigkeit lebhaftes Erglühen hervorruft. Auch trockenes Kupferoxyd ist ohne Einw. auf Schwefeltrioxyd. Gereinigter und getrockneter Kalk zersetzt getrocknetes Chlorammonium nicht, u. das letztere kann ohne Entwicklung von NH_3 aus dem Gemisch destilliert werden. Getrocknetes und gereinigtes Stickoxyd giebt mit getrocknetem Sauerstoff keine braunen Dämpfe, aber eine Spur feuchter Luft läßt dieselben sofort auftreten. Ein Gemisch von gereinigtem u. getrocknetem Wasserstoff und Chlor kann vier Tage dem Sonnenlicht ausgesetzt werden, ohne daß sich mehr als $\frac{1}{4}$ der Gase verbinden. Erhitzt man Chlorammonium im Vakuum in einem Rohr aus weichem Glase, so hinterläßt es einen Rückstand von Ammoniak; trocknet man das Chlorammonium aber und erhitzt es in einem Rohr von hartem Glase, so bleibt kein gasförmiger Rückstand. Die Dampfdichte des trockenen Chlorammoniaks ist normal; als Mittel aus sechs Versuchen ergab sich die Zahl 23,7. Der Vf. glaubt, daß eine elektrochemische Hypothese die Vers. erklären könne. Wenn man in ein Gemisch von getrocknetem Chlorwasserstoff und Ammoniak Platten mit starken entgegengesetzten elektrischen Ladungen einführt, so findet eine Sonderung der beiden Gase statt, wiewohl eine elektrolytische Leitung nicht stattfinden kann, da unter den gewählten Bedingungen eine Entladung unmöglich war. Eine ähnliche Trennung wurde bei Vers. mit Luft und mit einem Gemenge von getrocknetem Sauerstoff und Wasserstoff beobachtet. Elektrische Entladung kann nur bei sehr starker Spannung durch getrocknete Gase erfolgen; nachdem aber durch sehr hohe Spannung einmal eine Entladung stattgefunden hat, kann Entladung auch bei schwächerer Spannung stattfinden. Die Analogie des Verhaltens der elektrischen Entladungen mit dem Einfluss der Feuchtigkeit deutet auf gleiche Ursachen für beide Erscheinungen.

In der Diskussion gab ARMSTRONG seiner Ansicht Ausdruck, daß die Ggw. eines Elektrolyten für jede chemische Rk. erforderlich sei, und daß W. deshalb von Wichtigkeit sei, weil es die Entstehung von Elektrolyten hervorruft. Von Wichtigkeit ist es, festzustellen, ob auch andere Substanzen als W. den Eintritt chemischer Rk. hervorrufen können, indem sie das Auftreten von Elektrolyten verursachen. Bei der Rk. zwischen Chlor und Wasserstoff ist es nach den Untersuchungen von SAMUELSON wahrscheinlich, daß auch andere Substanzen als W. den Eintritt der Rk. hervorrufen können. Ob trockener Sauerstoff in Ozon verwandelt werden könne, ist noch nicht sicher festgestellt; daß mehr Ozon aus getrocknetem Sauerstoff als aus feuchtem entsteht, schließt den Einfluss des W. auf die Rk. nicht aus. Die Menge des schließlich erhaltenen Ozons hängt sowohl von der Menge des gebildeten, als von der des zerstörten Ozon ab, u. es wäre möglich, daß Bildung u. Zerstörung des Ozons vom W. beeinflusst würden, daß die Zerstörung des Ozons aber durch Spuren von W. mehr befördert würde als die Bildung. ARMSTRONG glaubt, daß sich völlig getrocknetes Chlorammonium durch sehr starke Hitze zersetzt, aber nicht

dissociiert werden würde, daß also nicht das gesamte Chlorammonium nach der Erhitzung wieder gewonnen werden würde. — Auch SHENSTONE glaubt, die Frage noch nicht für sicher entschieden halten zu dürfen, ob trockener Sauerstoff ozonisiert wird (vgl. 93. II. 252. 413). Die Einw. stark getrockneten Chlors auf gewisse Substanzen, namentlich auf Quecksilber, scheint nach Vers. von SHENSTONE von der Ggw. einer vom W. verschiedenen Substanz beeinflusst zu werden; mit Vers., Chlor aus einwandfreierer Quelle als bisher zu gewinnen, ist SHENSTONE beschäftigt. (London Chem. Soc. [17/5.*]; Chem. News 69. 270. 8/6.)

BODLÄNDER.

E. Divers und T. Haga, Oximidisulfonate und Sulfacetate. (J. Chem. Soc. London. 65. 523—72. — C. 94. I. 1029.)

ARENDT.

C. Pollacci, Oxydierende Wirkung der Luft auf Schwefel. Früher hatte Vf. beobachtet, daß reiner, gepulverter, mit W. zu einem Brei angerührter u. der Einw. der Luft ausgesetzter S sich langsam zu SO_2 oxydiert, u. daß diese Oxydation durch Wärme ($35-40^\circ$), durch Sonnenlicht, Lufterneuerung und die Ggw. gewisser Substanzen, wie Humus, CaCO_3 , sehr beschleunigt wird. In der Folge ergab sich, daß nicht Sauerstoff, sondern Ozon das oxydierende Agens ist. Reiner inaktiver O erzeugte nicht einmal Spuren von SO_2 , auch nicht bei Einw. von Sonnenlicht; ebenso wenig de-ozonisierte Luft. Spuren von SO_2 lieferte gewöhnliche Luft. Als endlich auf den S-Brei ein langsamer Strom mittels BERTHELOT's Ozonerzeugers ozonisierter O einwirkte, hatte sich schon nach $\frac{1}{2}$ Stunde eine relativ große Menge SO_2 gebildet. Die in der Natur sich vollziehende Oxydation des S u. die Bildung der natürlichen H_2SO_4 sind daher dem Ozon zuzuschreiben. (Corso di chim. med. farmac. 1. 227; Chem.-Ztg. 18. Rep. 125.)

HEFELMANN.

Ernest H. Cook, Einwirkung der Wärme auf Jodate und Bromate. Sorgfältig gereinigtes Kaliumjodat wird beim Erwärmen zuerst braun, ohne daß ein Gewichtsverlust eintritt. Während des darauf folgenden Schmelzens zu einer farblosen Flüssigkeit wird Jod entwickelt, nachdem alles geschmolzen ist, aber nur Sauerstoff, bis die Masse vollständig erstarrt und dann aus Jodkalium besteht. Die Bildung einer sauerstoffhaltigen Verb. als Zwischenprod. der Zers. wurde nicht beobachtet. Kaliumbromat verändert beim Erhitzen seine Farbe nicht. Während des bei 180° stattfindenden Dekrepitierens entwickelt sich Brom, nicht aber bei der weiteren Erhitzung, während welcher das Salz zu einer farblosen Flüssigkeit schm., die stetig Sauerstoff abgibt, ohne ein sauerstoffhaltiges Zwischenprod. der Zers. zu bilden. Die Entwicklung von Chlor aus Kaliumchlorat erfolgt, wie die des Jods aus dem Jodat, nur während des Schmelzens des Salzes. (London Chem. Soc. [17/5.*]; Chem. News 69. 272—73. 8/6.)

BODLÄNDER.

B. Brauner, Fluoplumbate und freies Fluor. (J. Chem. Soc. London. 65. 393—402. — C. 94. I. 1048.)

ARENDT.

Valentiner u. Schwarz, Chemisch reine Salpetersäure. In vielen Fällen lassen sich mit den gewöhnlichen im Handel vorkommenden Salpetersäuren chemische Arbeiten deshalb nicht ausführen, weil die Säure in bezug auf Reinheit und Stärke den Anforderungen, die an eine gute Salpetersäure gestellt werden müssen, nicht entspricht. Die Vf. helfen dadurch, daß sie Salpetersäure von höchster Konzentration und absoluter Reinheit darstellen, diesem Mangel ab. Die chemisch reine Säure wird nach einem in allen Ländern patentierten Verfahren gewonnen. Die Säure zeichnet sich vor aller sonst erhältlichen Salpetersäure durch folgende hervorragende Eigenschaften aus: 1. durch ihr wasserhelles Aussehen, 2. durch die Abwesenheit von Chlor, 3. durch das Fehlen von Untersalpetersäure, 4. durch höchste Konzentration; die Analyse ergab 99,7% HNO_3 , 5. durch das Ausstoßen weißer Dämpfe und 6. dadurch, daß sie ohne Hinterlassung des geringsten Rückstandes

verdampft. Die Fabrik der Genannten in Leipzig-Plagwitz liefert diese wasserfreie und wasserhelle Säure zum Preise von 15 Mark per Kilo netto Kasse, ab hier, excl. Verpackung (nach eingesandtem Zirkular).

ARENDT.

C. Montemartini, *Dimorphismus des Kaliumfluorborats*. (Gaz. chim. ital. 24. I. 478—80. — C. 94. I. 1047.)

ARENDT.

Paul Steiner, *Über die Absorption des Wasserstoffs in Wasser u. in wässerigen Lösungen*. Die Absorption des Wasserstoffes wurde bestimmt, indem die luftfreien Flüssigkeiten mit einer vorher gemessenen Menge Wasserstoff geschüttelt und die Abnahme der letzteren ermittelt wurde. Der angewandte Apparat war dem von Oerwald angegebenen ähnlich (vgl. Gniewosz u. Walfisz, 87. 396). Die Definition der Absorptionskoeffizienten ist die von Bunsen gegebene, wonach der Koeffizient $\beta = v_0 / W$ und v_0 das auf den Druck p und die Temperatur o reduzierte Gasvolum ist, welches von den Flüssigkeitsvolumen W absorbiert worden ist. Die Absorption erfolgte bei Zimmertemperatur und wurde auf 15° reduziert. Es dienten für die Absorption Lösungen verschiedener Konzentration folgender Substanzen: KCl, KNO₃, K₂CO₃, NaCl, NaNO₃, Na₂CO₃, Na₂SO₄, LiCl, MgSO₄, ZnSO₄, CaCl₂, AlCl₃ und Rohrzucker. Beim Rohrzucker ist die Erniedrigung des Absorptionskoeffizienten fast genau der Konzentration der Lösungen proportional. Bei den Salzen ist die Erniedrigung der Absorptionskoeffizienten bei großen Konzentrationen relativ geringer, als bei kleinen. Berechnet man die von einem Grammolekül bewirkte Erniedrigung, so verlaufen für die mehrwertigen Salze die Kurven weit steiler, als für die einwertigen. Weniger tritt der Unterschied beider Reihen von Salzen hervor, wenn man die Erniedrigungen der Absorptionskoeffizienten für Gramm-äquivalente berechnet. Magnesium- und Zinksulfat haben bei allen Konzentrationen in äquivalenten Lösungen fast die gleichen Absorptionskoeffizienten. Dasselbe gilt für Kalium- und Natriumcarbonat; dagegen zeigen Kalium- und Natriumnitrat in äquivalenten Lösungen sehr erhebliche Unterschiede u. ebenso Kalium- u. Natriumchlorid. Die Unterschiede für die Alkalinitrate und Chloride sind in äquivalenten Lösungen gleich. Die Formel von SETHENOW drückt mit einiger Annäherung die Abhängigkeit des Absorptionskoeffizienten von der Konzentration aus. Diese Formel:

$$\beta = \beta_0 e^{-km},$$

worin β_0 den Absorptionskoeffizienten des Wassers, β den der Lösung, m deren Konzentration in Grammäquivalenten und k eine für jedes Salz verschiedene Konstante bedeuten, wurde von SETHENOW für Kohlensäure gefunden. Die Verhältnisse β/β_0 , die für Kohlensäure aus SETHENOW's Zahlen, für Wasserstoff aus denen des Vf. berechnet wurden, sind nahe gleich. Eine theoretische Erklärung der beobachteten Erscheinungen hat der Vf. nicht gefunden. Ein Einfluss des Krystallwassergehaltes der festen Salze ließ sich nicht konstatieren. (WIEDEMANN's Ann. 53. 275—99).

BODLÄNDER.

W. Holt u. W. E. Sims, *Oxydation von Alkalimetallen*. (J. Chem. Soc. London 65. 432—45. — C. 94. I. 1141.)

ARENDT.

A. W. Titherley, *Die Amide von Natrium, Kalium und Lithium*. (J. Chem. Soc. London 65. 504—23. — C. 94. I. 819).

ARENDT.

L. L. de Koninck, *Über die Zusammensetzung des kohlensauren Ammoniaks des Handels*. Vf. macht darauf aufmerksam, daß im Handel kohlens. Ammoniak von ziemlich von einander abweichender Zus. vorkommt. Ein Muster, welches er analysierte, entsprach genau der Zus. des doppeltkohlensauren Ammoniaks, ein zweites wieder der gewöhnlich für das technische Salz angenommenen Formel eines Sesquicarbonats oder Ammonicarbonats + carbaminsaures Ammonium. (Mon. scient. [4.] 8. 420—21. April. Anal. Lab. Lüttich.)

MUHLERT.

Arthur Smithells u. Frankland Dent, *Die Struktur und Chemie der Cyanflamme*. Die Flamme des in Luft brennenden Cyans besteht aus einem inneren, hellpurpurblütroten Kegel und einem Mantel, dessen Farbe zwischen tiefblau und grünlichgrau liegt. Zur Trennung der beiden Kegel wurde die von SMITHELLS und INGLE (92. I. 122 u. 729) angewandte Methode benutzt. Es läßt sich durch den Apparat eine Trennung der beiden Flammen bewerkstelligen. Eine geringe Vermehrung der Luft bewirkt, daß die dem inneren Kegel entsprechende Flamme mehr blau, die dem äußeren entsprechende mehr grün wird. Es wurden zahlreiche Analysen der zwischen den beiden Teilen der Flamme befindlichen Gase gemacht. Die Trennung der Kegel einer Cyanflamme ist in dem benutzten Apparat möglich, wenn das Verhältnis von Luft zu Cyan gleich 3,3 : 1 ist. Bei Steigerung der Luftzufuhr auf das Doppelte bleibt die Flamme noch bestehen; bei noch weiterer Steigerung der Luftzufuhr werden die zwischen den Kegeln befindlichen Gase so durch Kohlensäure und Stickstoff verdünnt, daß sie im zweiten Kegel nicht brennen können. Wird Cyan mit der geringsten Luftmenge verbrannt, die zur Trennung der Kegel erforderlich ist, so ist Kohlenoxyd das einzige Oxydationsprodukt. Eine kleine Menge CO₂ bildet sich in den zwischen den Kegeln befindlichen Gasen. Bei Vermehrung der Luftzufuhr steigt die Menge der Kohlensäure bis auf etwa das halbe Volum des Kohlenoxyds. Die Gase zwischen den Kegeln enthalten bei geringster Luftzufuhr 7½ % Cyan und bei größerer Luftzufuhr kein Cyan. Es finden sich in dem Raum zwischen den beiden Kegeln kleine wechselnde Mengen von Stickoxyden. Eine Veränderung der Dimensionen des Apparates beeinflusst die Ergebnisse nicht wesentlich.

Diese Resultate bestätigen die Versuche von DICKSON über die Explosionswelle des Cyans. Der innere Kegel der gewöhnlichen Cyanflammen wird durch die Verbrennung zu Kohlenoxyd, der äußere durch dessen Verbrennung zu Kohlensäure gebildet. Bei sorgfältiger Trocknung des Cyans u. der Luft wird der äußere Kegel nur dann ausgelöscht, wenn er dem inneren nicht zu nahe ist. Bei genügend hoher Temperatur ist also die Ggw. von W. zur Verbrennung des Kohlenoxyds nicht erforderlich. Im Inneren der Cyanflamme wird der Cyanstickstoff nicht oxydiert, und nur am Rande werden Stickoxyde gebildet, die der Flamme den grünlichen Ton erteilen. (London Chem. Soc. [3/5.]; Chem. News 69. 248—49. 25/5.) BODL.

Louis Kahlenberg, *Über die Reduktionsgeschwindigkeit von Eisenchlorid durch Zinnchlorür*. Behandelt man FeCl₃ in wässriger Lsg. mit SnCl₂, so geht folgende Reaktion vor sich:



Bei gewöhnlicher Temperatur geht diese Rk. so langsam von statten, daß deren Verlauf genau beobachtet werden kann. Vf. untersucht, ob erstens die Rk. dem Massenwirkungsgesetz von GULDENBERG und WAAGE folge und in welchem Maße zweitens die Reaktionsgeschwindigkeit durch Ggw. wechselnder Mengen freier HCl beeinflusst werde. Lsgg. von FeCl₃ und SnCl₂ von bekannter Konz. wurden bei 0° in einem Thermostaten in äquivalenten Mengen schnell gemischt und in CO₂-Atmosphäre im Thermostaten belassen. Von Zeit zu Zeit wurden Proben herauspipettiert, schnell in überschüssige konz. HgCl₂-Lsg., welche durch Umwandlung des unzers. SnCl₂ in SnCl₄ die weitere Reaktion aufhob. Der FeCl₃-Gehalt wurde sodann durch Titration mit K₂Cr₂O₇ bestimmt. Zur Verwendung kam eine Lsg. von 4,913 g K₂Cr₂O₇ im Liter (17,85 ccm = 0,1 g Fe). Von der verwendeten FeCl₃-Lsg. entspr. 25 ccm 28 ccm K₂Cr₂O₇-Lsg., u. endlich 20 ccm SnCl₂-Lsg. entsprachen 18,7 ccm FeCl₃-Lsg. Bei jeder Versuchsreihe wurden 200 ccm SnCl₂-Lsg. und 187 ccm FeCl₃-Lsg. verwendet und das Vol. der Mischung auf 425 ccm gebracht, und zwar bei Reihe I. durch Zusatz von 38 ccm W., bei Reihe II. bis VI. durch Zusatz von 5, 10, 15, 20

und 25 ccm HCl (D^{20}_4 1,17) und der entsprechenden Menge W. Als Beispiele seien die Reihen I. und VI. angeführt:

I. (keine freie HCl zugegen):

t (Minuten)	$K_2Cr_2O_7$ ccm			x	$\frac{x}{a-x}$	ac
	I.	II.	III.			
0	1,3	1,25	1,27	—	—	—
10	2,1	2,3	2,2	0,98	0,0921	0,00921
20	2,9	2,8	2,85	1,58	0,1672	0,00836
40	3,7	3,7	3,7	2,43	0,2825	0,00706
60	4,2	4,2	4,2	2,93	0,3617	0,00603
80	4,8	4,6	4,7	3,43	0,4513	0,00564
100	5,25	5,2	5,23	3,96	0,5601	0,00560
120	5,6	5,6	5,6	4,33	0,6462	0,00539
140	6,0	6,0	6,0	4,73	0,7508	0,00536
190	6,6	6,4	6,5	5,23	0,9017	0,00475
250	7,25	7,3	7,27	6,00	1,1928	0,00477
320	7,6	7,6	7,6	6,33	1,3468	0,00421

($a = 11,03$.)

VI. (25 ccm freie HCl zugegen):

t (Minuten)	$K_2Cr_2O_7$ ccm		$\frac{x}{a-x}$	ac
	I.	III.		
0	7,05	—	—	—
10	9,25	2,2	0,721	0,0721
20	10,15	3,1	1,442	0,0721
25	10,40	3,35	1,763	0,0705
35	10,75	3,7	2,387	0,0682
50	11,00	3,95	3,038	0,0608
70	11,25	4,2	4,000	0,0571
100	11,45	4,4	5,176	0,0518
130	11,55	4,5	6,081	0,0468

($a = 5,25$.)

Auffällig ist, daß ac nicht konstant ist, sondern in jeder Reihe abnimmt. Auch bei Vers. bei 0° , 15° u. 16° wurde diese Beobachtung gemacht. Die Ursache dieser Verzögerung der Rk. wurde nicht näher studiert, scheint aber in der Anhäufung der Reaktionsprodd. zu liegen u. in der Änderung des Diffusionsgrades mit zunehmender Verd. Im übrigen lehren die Vers., daß die Rk. dem Gesetze von GULDENBERG und WAAGE folgt. Weiterhin zeigt sich, daß sich in dem Maße, als die freie Säure ansteigt, sich der Gehalt an reduziertem $FeCl_2$ vermindert. Ähnliche Kurven, wie VI sie erhielt, erlangten neuerdings SEURKET u. DORRER bei Einwirkung von $FeCl_2$ auf KJ.

Bei der Reduktion des $FeCl_2$ durch $SnCl_2$ läßt sich der Einfluß der HCl nicht durch eine Gleichung ausdrücken. Die Säurewirkung ist offenbar eine katalytische. (J. Amer. Chem. Soc. 16. 314—23. Wisconsin. Chem. Lab. Univ.) HEFELMANN.

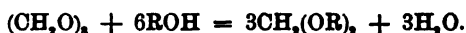
Georges Charpy, *Umwandlung des Eisens und Kohlenstoffes beim Härten*. Das Härten bewirkt außer anderen Modifikationen eine Umwandlung des Eisens und eine Umwandlung des Kohlenstoffes. Die erste Umwandlung scheint nur einen geringen Einfluß auf die Bruchbelastung zu haben, während die Umwandlung des Kohlenstoffes

in Wechselbeziehung zur Vermehrung der Härte zu stehen scheint. (C. r. 118. 1258—60. [4/6.*].) SACHSE.

Paul Sabatier, Kupferbromid. Vf. kommt auf die Farbenerscheinungen zurück, die nach seinen früheren Angaben (84. I. 1074) beim Vermischen von Kupfersalzen mit Bromwasserstoffsäure oder auch mit Bromkalium entstehen und wirft die Frage nach deren Ursache auf. Die rotbraune Farbe ist die Farbe des wasserfreien Kupferbromids, während die purpurfarbigen Legg. ihre Färbung einem Bromhydrat des Kupferbromids verdanken, das in Ggw. des Bromwasserstoffhydrats mit $4H_2O$ beständig ist, oder andererseits einem Doppelbromid, das sich in konz. Leg. mit den Bromiden der Alkalien oder alkal. Erden bildet. Läßt man trockenes HBr -Gas in eine konz. Leg. von Kupferbromid treten, so entstehen zuerst schwarze Krystalle des wasserfreien Salzes. Die Löslichkeit desselben vermindert sich anfänglich beträchtlich, steigt aber dann wieder, wenn die Fl. purpurfarben und rauchend wird. Die abgekühlte Fl. scheidet das Bromhydrat in schwarzschillernden Krystallen ab, die sehr unbeständig sind. Die Zus. ist wahrscheinlich $CuBr \cdot HBr \cdot 2H_2O$. Läßt man ein Gemisch gleicher Moleküle Alkalibromid und Kupferbromid erkalten, so erhält man meist die beiden Substanzen getrennt krystallisiert. Nur beim Bromkalium erhielt Vf. bei langsamer Abkühlung der konz. Mischung schöne rhombische Blättchen, die schwarz u. undurchsichtig erschienen, in dünner Schicht aber rot aussahen. Die Substanz war wasserfrei u. hatte die Formel $CuBr \cdot KBr$. (C. r. 118. 1260—63. [4/6.*].) SACHSE.

Organische Chemie.

A. Trillat und R. Cambier, Einwirkung des Trioxymethylens auf Alkohole. Höhere Homologe des Methylals sind kaum bekannt, ebensowenig kennt man entsprechende Verbb. der nicht gesättigten Alkohole der fetten Reihe oder der mehrwertigen Alkohole. Nach der Methode, die Vff. beschreiben, kann man diese Derivate leicht und mit guter Ausbeute erhalten. Man läßt Trioxymethylen auf den betreffenden A. in Ggw. einer geringen Menge Eisenchlorid einwirken. Die Rk. findet nach folgender allgemeinen Formel statt:



Man erhitzt das Gemisch des Trioxymethylens und des Alkohols in äquimolekularen Verhältnissen mit wasserfreiem Eisenchlorid, dessen Menge zwischen 1—4% schwankt. Das Erhitzen wird 2—10 Stunden lang fortgesetzt. Sämtliche Derivate dieser Art, die Vff. erhalten haben, sind farblose, sehr angenehm riechende Fl., die ohne Zers. ad. Die oberen Glieder sind in W. unl., womit sie Hydrate bilden. Sie lösen vom Propylderivat an Jod und Schwefel. Mit Salpetersäure, Chlor und Brom erfolgen heftige Rkk. Schwefelsäure spaltet und regeneriert Trioxymethylen. Man kann diese Klasse von Verbb. durch die gefärbte Verb. charakterisieren, die sie mit Dimethylanilin in Ggw. einer Säure und eines Oxydationsmittels geben.

I. Derivate der gesättigten Alkohole der Fettreihe. *Dimethyläther des Methylens* (Methylal). *Diäthyläther*, $CH_3(OC_2H_5)_2 \cdot H_2O$. Der Ä. enthält also 1 Mol. W., der Geruch erinnert an Rum, K. 74—75°, D_{14} . 0,8338, in 15 Teilen W. von 20° l. *Normaler Dipropyläther*, $CH_3(OC_3H_7)_2$, nach Ananas riechend, K. 136°, D_{14} . 0,8319. Beim Erhitzen mit W. erhält man das Hydrat $CH_3(OC_3H_7)_2 \cdot H_2O$, K. 90°, D_{14} . 0,8661. *Disopropyläther*, $CH_3(OC_3H_7)_2 \cdot H_2O$, K. 79—80°, D_{14} . 0,8362, wl. in W., löst Jod u. Schwefel auf. *Diisobutyläther*, $CH_3(OC_4H_9)_2$, K. 164°, D_{14} . 0,8302, in W. unl., bildet mit demselben das Hydrat $CH_3(OC_4H_9)_2 \cdot H_2O$, K. 96°, D_{14} . 0,8491. *Diisooamyläther*, $CH_3(OC_5H_{11})_2$, zeigt Fruchtgeruch, K. 206°, D_{14} . 0,8391, verbindet sich ebenfalls mit

1 Mol. H_2O zu einem Hydrat, das bei 98° sd. *Dihexyläther*, $CH_3(OC_6H_{13})_2$, $D_{16} 0,8223$, bildet mit 1 Mol. H_2O ein Hydrat, das bei $174-175^\circ$ sd. *Dicapryläther*, $CH_3(OC_8H_{17})_2$, K. 289° , fast geruchlos, $D_{16} 0,8477$.

II. Derivate ungesättigter Alkohole. *Diallyläther*, $CH_3(OCH_2CH:CH_2)_2$, farblose Fl. von stechendem Geruch, K. $138-139^\circ$, $D_{14} 0,8948$. III. Derivate mehrwertiger Alkohole. *Methylenderivat des Glykols*, $CH_3(OCH_2CH_2OH)_2$, farblose Fl. von pfefferartigem Geruch, K. $74-75^\circ$, $D_{16} 1,0534$, in W. wl. *Methylenderivat des Propylglykols*, $CH_3(O.C_3H_7OH)_2$, farblose, bewegliche Fl. von angenehmem Geruch, K. 90° . (C. r. 118. 1277-80. [4/6.*]) SACHSSE.

F. Anderlini, *Anhydride der Korksäure, Axelainsäure und Sebacinsäure*. (Gaz. chim. ital. 24. I. 474-78. — C. 94. I. 1144.) ARENDT.

A. Richardson, *Einwirkung des Lichtes auf Oxalsäure*. (J. Chem. Soc. London 65. 450-70. — C. 94. I. 1144.) ARENDT.

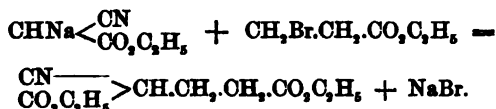
F. Anderlini, *Einwirkung von Äthylendiamin auf Dicarbonsäuren*. (Gaz. chim. ital. 24. I. 397-401. — C. 94. I. 1023.) ARENDT.

F. Anderlini, *Einwirkung des Äthylendiamins auf die Anhydride zweibasischer Säuren*. (Gaz. chim. ital. 24. I. 401-7. — C. 94. I. 1022.) ARENDT.

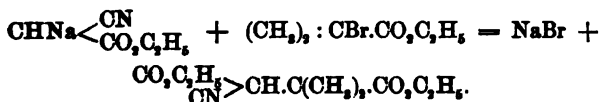
G. Magnanini und T. Bentivoglio, *Einwirkung des Essigsäureanhydrids auf Bernsteinsäure in Gegenwart von Chlorkink*. (Gaz. chim. ital. 24. I. 433-37. — C. 94. I. 1018.) ARENDT.

Paul Adam, *Brechweinstein*. Vf. stellt Betrachtungen an über die Konstitution des Brechweinsteins und meint, daß diese Substanz weniger als Doppelsalz, denn als Äthersalz angesehen werden muß. (C. r. 118. 1273-75. [4/6.]) SACHSSE.

L. Barthe, *Neue Derivate des Cyanessigesters und des Cyanbernsteinsäureesters*. I. *Einwirkung von Äthylmonobrompropionat auf Natriumäthylcyanacetat*. *Cyanguktarsäureester*. Das Äthyl- β -monobrompropionat wurde durch Einleiten von trockenem HBr in abgekühltes Acrolein bis zur Sättigung, Oxydation des bromierten Aldehyds und Ätherifikation der erhaltenen Säure dargestellt. Der Ä. sd. bei gewöhnlichem Drucke nicht ohne Zers., bei einem Drucke von 0,05 m war der K. bei $135-136^\circ$. trotzdem trat aber auch hier schon eine geringe Zers. auf. Bei Einw. von Na-Äthylcyanacetat auf diesen Ester entsteht *Cyanguktarsäureester*:



II. *Einwirkung von Bromisobuttersäureester auf Na-Äthylcyanacetat*. Der K. des Esters war bei $163,6^\circ$. Man erhält den *Dimethylcyanbernsteinsäureester*, dessen Bildung nach folgender Gleichung erfolgt:



III. *Einw. von Monobrombernsteinsäureester auf Na-Äthylcyansuccinat*. Der Vers. hatte keinen bestimmten Erfolg, das Prod., das sich nach Analogie mit den anderen Fällen gebildet haben mußte, konnte wenigstens nicht isoliert werden. (C. r. 118. 1208-71. [4/6.*]) SACHSSE.

D. Holde, *Zur Kenntnis des Sonnenblumenöles*. Das Sonnenblumenöl findet als Speiseöl Verwendung, es kann als Verfälschungsmittel höherwertiger Speisefette

benutzt werden. Bei Schmierölen ist ein Zusatz dieses Öles wegen seiner trocknenden Eigenschaften schädlich. Aus nicht entthülsten Samen extrahiert Vf. mit PAe. 26 bis 28% eines weingelben klaren Öles von angenehmem Geschmack, D_{15} 0,9240, dessen Jodzahl = 135, dessen Verseifungszahl = 193, dessen Säuregehalt = 5,6%, Ölsäure, und dessen Ausdehnungskoeffizient zwischen 20 und 78° = 746—748 ist. Das Öl ist bei -5° klar, bei -10° trübe, bei -17° zum Teil erstarrt; sein Flüssigkeitsgrad nach ENGLER beträgt bei 20° = 8,2, bei 30° = 5,5, bei 40° = 3,9, bei 50° = 3,1. Die BROHI-Rk. fällt bei dem Öl negativ aus, die MILLIAN-Rk. ergibt eine Gelbfärbung mit bräunlichem Schimmer, in dünner Schicht bei Zimmertemperatur wird das Öl nach 5 Tagen fest. (Mitt. Techn. Vers.-A. Berlin 12. 36. 4/6.) FROMM.

Arthur W. Palmer, *Dimethylarsin*. Durch Reduktion des Kakodylchlorids mittels Zink, A. und Salzsäure entsteht das bisher unbekannte Dimethylarsin. Dasselbe ist eine farblose, bewegliche Fl., K. 36—37° (unkorr.). Es hat den charakteristischen Kakodylgeruch und entzündet heftig bei Berührung mit Luft. Wenn man zu der Mischung seiner Dämpfe mit Wasserstoff Luft hinzutreten läßt, so bilden sich dicke, weiße Nebel, welche sich an den Gefäßwänden als krystallinischer Nd. absetzen, der sich in W. leicht löst. Durch Silbernitrat wird es unter Bildung von metallischem Silber vollständig absorbiert; hierbei entsteht ein saures Prod., wahrscheinlich Kakodylsäure. Bei zu schneller Zugabe des Kakodylchlorids zu dem Reduktionsgemisch entsteht als Hauptprod. Kakodyl. Untersuchungen über das noch unbekannte Monomethylarsin und über das Pentamethylarsin von CAHOUS sollen den Gegenstand weiterer Mitteilungen bilden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 1378—79. 11/6. [26/4.] Champsaign. Ill. U. S. A. Lab. d. Univ. v. Illinois.) MEYER.

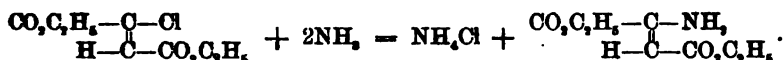
J. Cavalier, *Monöthylphosphorsäure*, $PO_4C_2H_5H_2$. Die Säure giebt eine Reihe von Salzen $PO_4C_2H_5M_n$, deren Sättigungswärme durch Alkalien und Baryt Vf. bestimmt hat. Zu einem Mol. der Säure, die in 4 l W. gelöst ist, setzt man nach u. nach 3 Mol. Alkali, von denen jedes in 2 l W. gel. ist. Die entwickelten Wärmen waren:

	Natron	Kali	Ammoniak	Baryt
1 Mol.	15,59	15,73	14,44	16,30 × 2
2 Mol.	13,80	13,61	12,03	13,88 × 2
3 Mol.	0,86	0,85	0,53	0,18 × 2.

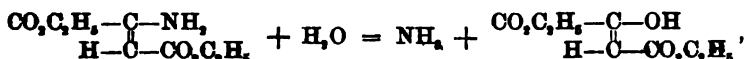
Das erste Molekül Base entwickelt bei der Sättigung in allen Fällen mehr Wärme als das zweite Molekül. Die Äthylphosphorsäure hat also zwei verschiedene Säurefunktionen und nähert sich in dieser Beziehung den Phosphorsäuren. Ein Alkalimolekül zu einem Mol. Säure gesetzt, giebt eine gegen Methylorange genau neutrale Fl. Mit zwei Mol. Alkali ist die Fl. neutral gegen Phenolphthaleïn. Mit Methylorange kann man die Salze $PO_4C_2H_5MH$ darstellen, von denen Vf. einige Salze der Alkalien und alkal. Erden als mehr oder weniger krystallinische Massen beschreibt. (C. r. 118. 1275—77. [4/6.]) SACHSE.

R. Thomas-Mamert, *Aminofumarderivate*. Vf. berichtet in der vorliegenden Mitteilung über Aminderivate des Chlorfumarsäureesters und will ihre Identität mit den Aminderivaten des Oxaleessigesters nachweisen. CLAUS und VOELLER haben schon (Ber. Dtsch. chem. Ges. 14. 150) die Prodd. der Einw. von alkoh. Ammoniak auf Chlorfumarsäureester untersucht, wie Vf. sagt. Der Titel der zitierten Abhandlung lautet allerdings über die Einw. von Ammoniak auf Ohlormaleinsäureester. Da aber der von CLAUS und VOELLER erhaltene Ester aus Weinsäure und Phosphorperchlorid erhalten wurde, ebenso wie das von dem Vf. angewandte Präparat, so ist seine stereochemische Formel: $\begin{array}{c} CO_2C_2H_5-C-Cl \\ | \\ H-C-CO_2C_2H_5 \end{array}$, und die genannten Autoren haben nach Ansicht des Vfs. keine Maleinsäurederivate, sondern Fumarsäurederivate

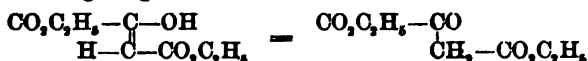
erhalten können. Auch PERKIN hat später ein *Aminofumaramid* dargestellt, und auch Vf. hat dieselbe Verb. bereits früher (93. II. 363) erhalten. — *Äthylaminofumarat*. Zur Darst. wandte Vf. die Methode von CLAUS an, indem er 2 Mol. NH_3 auf 1 Mol. Chlorfumaräureester einwirken ließ:



Die Verb. stellt ein farbloses Öl dar, das in einer Kältemischung von Eis und Salz nicht fest wird und stark lichtbrechend ist. Setzt man zu einer mit Essigsäure stark angesäuerten Lsg. von Cu-Acetat Äthylaminofumarat und genug A., um eine Lsg. zu bewirken, so setzen sich nach einiger Zeit schöne, durchsichtige grüne Krystalle ab. Dieselben bestehen aus Äthylloxalacetat, das sich in zwei Phasen nach folgenden Gleichungen bildet:



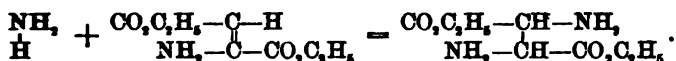
dann tautomere Umlagerung des Prod. in das Oxalacetat:



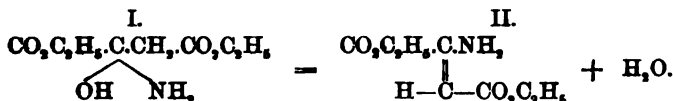
und Bildung des Kupfersalzes. Setzt man dem Äthylaminofumarat Kali in alkoh. Lsg. und in äquimolekulare Verhältnisse zu, so tritt Erhitzung ein, u. es scheiden sich schöne weiße Blättchen ab, die aus einem Kaliumäthylaminofumarat:



zu bestehen scheinen. Was. Ammoniak giebt mit Äthylaminofumarat trikline, stark lichtbrechende Krystalle, die bei 102° schm. und durch Addition entstandenes Äthylamidodimuccinat zu sein scheinen:



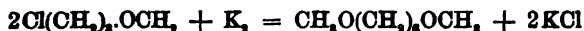
Synthese des Äthylaminofumarats aus Oxaleessigester. Was. oder alkoh. Ammoniak reagiert heftig auf Oxaleessigester, es bildet sich dabei zunächst eine feste weiße Verb., die, einmal geschmolzen, nicht wieder fest wird und dann aus Aminofumarat besteht. Das feste Prod. scheint das Additionsprod. I. zu sein, das dann durch innere Anhydridbildung in II. übergeht:



Bull. Soc. Chim. Paris [3.] 11. 480–86. 5/6.)

SACHSSE.

E. Haworth u. W. H. Perkin jun., *Hexamethylendibromid*, $\text{Br}(\text{CH}_2)_6\text{Br}$. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$. Durch Erhitzung von Chlorbrompropan, $\text{Cl}(\text{CH}_2)_3\text{Br}$ mit Natriumäthylat wird *Chlormethoxypropan*, $\text{Cl}(\text{CH}_2)_3\text{OCH}_3$ dargestellt; dasselbe ist ein farbloses, bei 119° sd. Öl, welches bei Behandlung mit Kalium in einer Lsg. in Bzl. ein hochsiedendes Öl liefert, das wahrscheinlich Dimethoxyhexan enthält, welches nach der Gleichung:



entstanden ist. Hieraus gewinnt man *Hexamethylendibromid* durch Erhitzung mit raschender HBr auf 150°; es ist ein farbloses Öl von K_d 137–140°. Wird eine Lsg. desselben in m-Xylol mit Natrium behandelt, so entsteht ein bei 77–80° sd.

KW-stoff der Formel C_6H_{11} , welcher anscheinend mit dem durch von BAEYER im Verlauf seiner Untersuchungen über die Reduktion des Benzols dargestellten *Hexamethylen* identisch ist. Hexamethylenbromid reagiert leicht mit Natriummalonsäureäthyläther unter Abscheidung von Bromnatrium und Bildung eines öligen Produktes, welches durch Destillation unter vermindertem Druck in zwei Fraktionen vom K. 130—220° u. K. 220—290° zerlegt wurde. Die niedriger sd. Fraktion liefert bei der Verseifung eine ölige Säure, aus welcher durch Destillation eine kleine Menge von 248—250° sd. Substanz isoliert wurde, deren Zus. der Formel $C_6H_{11}O_2$, der *Heptamethylencarbonsäure* entspricht. Die höher sd. Fraktion enthält *Oktan-tetracarbonsäureäthyläther* $(CO_2C_2H_5)_4.CH_2(CH_2)_6.CH_2(CO_2C_2H_5)_4$, ein farbloses Öl von K_{so}. 275—280°, welches bei der Verseifung in eine mehrbasische sirupöse Säure verwandelt wird, die bei 200° schnell unter Bildung von *Sebacylsäure*, $CO_2H(CH_2)_8CO_2H$ Kohlensäure abspaltet. (London Chem. Soc. [3/5*]; Chem. News 69. 252. 25/5.)

BODLÄNDER.

W. H. Perkin jr., *Die Cis- und Transmodifikation von Tetramethylendicarbonsäure (1:2) und von Pentamethylendicarbonsäure*. Die *Tetramethylendicarbonsäure*, welche der Vf. (93. II. 916) durch Erhitzung des Dinatriumderivates von Butan-tetracarbonsäureäthyläther, $(CO_2C_2H_5)_4.CNa.CH_2.CH_2.CNa(CO_2C_2H_5)_4$, mit Brom, Verseifung des Prod. und Erhitzung auf 200° erhalten hatte, wurde weiter untersucht. Die so erhaltene, bei 138° schm. Säure ist die *Cismodifikation*, da sie bei Erhitzung mit Acetylchlorid ein bei 75° schm. *Anhydrid*, $C_8H_{10}O_4$, liefert, welches sich in W. unter Regenerierung derselben Säure löst. Die *Transmodifikation* wird durch Erhitzung der Cissäure mit HCl auf 180° erhalten. Sie schm. bei 130° und giebt bei Digestion mit Acetylchlorid kein Anhydrid. Bei der Destillation wird sie teilweise in das Anhydrid der Cissäure verwandelt. *Pentamethylendicarbonsäure* (1:2) wird durch eine analoge Reihenfolge von Rkk. aus Pentantetracarbonsäureäthyläther erhalten, aber die hierbei entstehende, bei 160° schm. Säure ist die *Transmodifikation*. Dieselbe wird bei Erhitzung mit Acetylchlorid auf 140° unter Bildung des bei 73° schm. *Anhydrids der Cissäure* zers. Durch Lösen des Anhydrids in Kalilauge entsteht die Cissäure, welche bei 140° schm., in W. leichter l. ist als die Transsäure und durch Erhitzung mit HCl auf 180° in die Transsäure verwandelt wird. Ein eigenes Anhydrid der Transpentamethylendicarbonsäure, dessen Existenz BAEYER erwartet hatte, konnte nicht gewonnen werden. (London Chem. Soc. [3/5*]; Chem. News 69. 252. 25/5.)

BODLÄNDER.

B. Tollens, *Pentosen und Pentosane*. I. Vf. giebt zunächst in einer Einleitung eine kurze Übersicht über einige Resultate früherer im agrik.-chem. Lab. in Göttingen ausgeführter Unterss. über die Pentosen. Der zweite Abschnitt der Abhandlung handelt von der Methode DE CHALMOT, FLINT, MANN und TOLLENS zur Pentosenbestimmung, bezüglich deren wir, was die Ausführung anlangt, auch auf früheres (93. II. 669) verweisen können. Nur in bezug auf die Umrechnung des Furfurol-phenylhydrazons auf Furfurol, auf Pentose oder Pentosan haben sich auf Grund der neuesten Verss. von MANN u. TOLLENS Änderungen nötig gemacht. Die hierzu dienenden Faktoren sind jetzt:

A. Hydrazon	× 0,516	× 0,0104	= Furfurol,
B. „	× 0,9865		= Xylose,
C. „	× 1,2126		= Arabinose.

Weiß man nicht, ob Xylose oder Arabinose vorhanden ist, so nimmt man eine zwischen B. und C. in der Mitte liegende Formel zur Umrechnung auf Pentose:

D. Hydrazon	× 1,0995	= Pentose.
-------------	----------	------------

Die Gewißheit, daß nur Arabinose oder nur Xylose aus der untersuchten Pflanzensubstanz entsteht, wird man nur in seltenen Fällen haben. Vielleicht wäre es daher

gut, immer die genannte Mittelszahl D. auch bei Substanzen wie Holz und Stroh anzuwenden, weil, obwohl nur Xylose aus denselben hergestellt worden ist, doch keine Sicherheit vorhanden ist, daß nicht außer Xylose auch etwas Arabinose oder eine andere Pentose sich darin findet. In einer Tabelle teilt Vf. dann die Furfurol- und Pentosegehalte verschiedener vegetabilischer Stoffe mit.

II. *Analytische Bestimmung der Glykuronsäure durch Furfuroldestillation von F. Mann und B. Tollens.* Wie von GÜNTHER und DE CHALMOT schon angegeben war, wird auch Glykuronsäure $C_6H_8O_6$ beim Erhitzen mit HCl unter Furfurolbildung zers., und MANN hat kürzlich gefunden, daß die von GÜNTHER bei dieser Operation beobachtete CO_2 -Bildung in dem durch die Gleichung:



ausgedrücktem Verhältnis stattfindet, denn er erhielt 26,5% der angewandten Glykuronsäure an CO_2 . Im Gegensatz hierzu wird aus Dextrose oder Lävulose beim Destillieren mit HCl nur ca. 1% CO_2 gebildet. An Furfurol erhielt MANN 15,23% des angewandten Glykuronsäureanhydrids. Glykuronsäure kommt in der Natur, soweit bekannt, nur in Verb. mit anderen Stoffen vor, von denen sie durch Erhitzen mit verd. Säuren geschieden wird. Diese Verbb. geben bei der Destillation mit HCl so viel Furfurol, wie der in ihnen enthaltenen Glykuronsäure entspricht: So geben Furfurol:

Euxanthinsäure	Urochloralsäure	Urobetylchlorals. Kali
6,16—7,17%	9,88—10,30%	9,50%.

(Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. 1894. 426—37. Mai.)

SACHSSE.

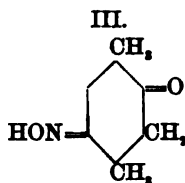
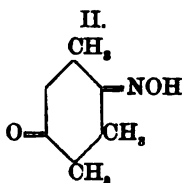
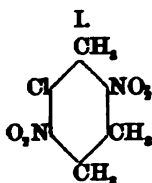
G. Smith, *Natürliche Oxycellulosen.* (J. Chem. Soc. London 65. 472—79. — C. 94. I. 1152.)

ARENDT.

G. Pellizzari und G. Cuneo, *Amidoguanidin und seine Alkylderivate.* (Gaz. chim. ital. 24. I. 450—68. — C. 94. I. 1025.)

ARENDT.

R. Nietzki und Jean Schneider, *Über einige Derivate des Pseudocumols.* Das von HALLER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 18. 93) beschriebene Chlorpseudocumol wird durch Behandlung mit HNO_3 (D. 1,48) und H_2SO_4 zweifach nitriert. Das so entstehende *Dinitrochlorpseudocumol*, F. 205—206°, aus Essigäther kann nach der Synthese nur der Formel I. entsprechen; trotzdem dasselbe demnach das Chloratom in o-Stellung zu einer Nitrogruppe enthält, läßt es dasselbe weder durch Anilin, noch durch alkoh. NH_3 abspalten. Durch Zinnchlorür wird diese Dinitroverbindung zu *p-Diamidochlorpseudocumol*, F. 171°, dessen Chlorhydrat in HCl wl. ist, reduziert. Das *p-Diamin* wird durch Eisenchlorid zu *Chlorpseudocumochinon*, F. 72—73°, oxydiert, welches von SO_2 zum Hydrochinon, F. 154°, reduziert wird. Das Diacetyl-derivat des letzteren schm. bei 172°. — Durch Diazotieren und Kochen mit A. wird das Dinitropseudocumidin in *p-Dinitropseudocumol*, F. 96°, verwandelt, welch' letzteres



durch Reduktion in *p-Diamidopseudocumol*, dessen Chlorhydrat wl. in HCl ist, übergeführt wird. Durch Oxydation mit Eisenchlorid wird dieses Diamin in *Pseudocumochinon*, F. 32°, verwandelt. NÖLTING und BAUMANN erhielten das Pseudo-

cumochinon durch Oxydation des Isoduridins als Öl und scheinen ein nicht ganz reines Prod. in Händen gehabt zu haben. SO, verwandelt das Chinon in das zugehörige Hydrochinon, F. 170° (NÖLTING und BAUMANN beobachten 189°), dessen Diacetylderivat bei 112° schm. Mit Hydroxylamin bildet das Pseudocumochinon ein Oxim, F. 184°, welchem die Formeln II. und III. zukommen können. Dasselbe entspricht in der That der Formel III., da das Oxim der Formel II. bei 134° schm.

Vff. erhielten das letztere aus dem α -Pseudocumenol der Stellung CH_3 OH von EDER durch Behandlung mit Essigsäure und Natriumnitrit. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 1428—32. 11/6. [30/5.] Basel. Univ.-Lab.)

A. Bóhal und E. Choay, *Die Schmelzpunkte einiger Phenole und ihrer Benzoesäureäther*. Vff. haben die Phenole durch Diazotierung der entsprechenden Amine dargestellt, wobei die Ausbeute zwischen 50—95%, schwankte. Aus den Phenolen wurden dann nach dem Verfahren von BAUMANN (Ber. 19. 3218) die Benzoeate dargestellt. Die Benzoeate sind sämtlich fest mit Ausnahme des o-Kresylbenzoats, das flüssig ist. Sie krystallisieren gut u. destillieren ohne Spur einer Zers. bei gewöhnlichem Drucke. Die Bestimmungen wurden übrigens mit der größten Sorgfalt und immer in denselben Apparaten ausgeführt. Die folgende Tabelle giebt unter „gefunden“ die von den Vff. gefundenen Zahlen, unter „angegeben“ die Zahlen, wie sie in den Lehrbüchern angegeben stehen.

	Schmelzpunkte		Siedepunkte	
	Angegeben	Gefunden	Angegeben	Gefunden
Phenol	40—41°	42,5—43°	180—188,3°	178,5°
o-Kresol	30—31	30	185—188	188,5
m-Kresol	3—4	4	201	200
p-Kresol	36	36,5	198	199
o-Äthylphenol	flüssig	flüssig	206—212	202—203
m-Äthylphenol	flüssig	—4	202—204	214
p-Äthylphenol	46—48	45—46	204—215	218,5—219
o-Xylenol 1.2.3	75	73	218	212—213
o-Xylenol 1.2.4	62,5	65	225	222
p-Xylenol	74,5	75	211,5	208—209
m-Xylenol 1.3.4	26	25	211,5	206—209
m-Xylenol 1.3.5	64	63	219,5	218
m-Xylenol 1.2.3	74,5	—	—	—

Die folgende Tabelle giebt die FF. u. KK. der Benzoeate. Der Strich in der Tabelle bedeutet, daß die entsprechende Angabe in den Lehrbüchern fehlt.

	Schmelzpunkte		Siedepunkte	
	Angegeben	Gefunden	Angegeben	Gefunden
Phenol	68—69°	69°	314°	298—299°
o-Kresol	flüssig	flüssig	—	307
m-Kresol	38	54	290—300	313—314
p-Kresol	70	71,5	—	315,5—316
o-Äthylphenol	—	38	—	314—315
m-Äthylphenol	—	52	—	322—323
p-Äthylphenol	—	59—60	—	328
o-Xylenol 1.2.3	57	58	—	326—327
o-Xylenol 1.2.4	—	58,5	—	333
p-Xylenol	—	61	—	318—319
m-Xylenol 1.3.4	—	38,5	—	321
m-Xylenol 1.3.5	—	24	—	326

(C. r. 118. 1211—13. [28/5.*].)

SACHSE.

A. Béhal und E. Cheay, *Zusammensetzung des Kresots*. Vf. haben folgende Trennungsmethoden eingeschlagen. Man trennt die Monophenole von den Äthern der Diphenole, indem man diese entmethyliert. Die Monophenole sind mit Wasserdämpfen flüchtig, die Diphenole nicht. Die Monophenole werden zunächst mit einer Le Bel'schen Röhre mit 5 Kugeln ungefähr 20 Male fraktioniert. Dann wird jede Portion mit festem Siedepunkte in das Benzoat umgewandelt und dies seinerseits fraktioniert. Die Hauptportion des Benzoats wird verseift, das Phenol rektifiziert u. dann neuerdings in das Benzoat umgewandelt. Läßt sich dieses Benzoatverfahren nicht anführen, so verwandelt man das Phenol in ein Nitro- oder Bromderivat. Auf diese Weise ließen sich in dem Kresot nachweisen: o-, m- und p-Kresol, o-Äthylphenol, m-Xylenol 1.3.4 und m-Xylenol 1.3.5. Die Monäther der Diphenole wurden als Strontiansalze abgeschieden, die dann mit HCl zers. wurden. Es ließen sich nachweisen: Guajakol, Kresol und eine neue Verb., *Homokresol*. Dieselbe hat die Konstitution $C_6H_5(C_6H_4)'.(OOH_2)'.(OH)'$ und ist ein Äthylguajakol. Die Oxydation des Methylderivates ergab Versatrinsäure, die des Acetylderivates einem Körper mit ausgesprochenem Vanillengeruch, der aber nicht isoliert werden konnte. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] 11. 466—67. [27/4.] 5/6.) SACHSE.

Freundler, *Weinsäureäther mit aromatischen Radikalen*. Vf. hat die folgenden Anhydride dargestellt, die durch Erhitzen trockener und pulverisierter Weinsäure mit ihrem dreifachen Gewichte Säurechlorid erhalten werden. *Dibenzoxylweinsäureanhydrid*, $CH_2C_6H_5.COO.CO$
 $CH_2C_6H_5.COO.CO > O$, wurde bereits von PIOTET in bei 174° schm. Nadeln erhalten. Mit h. W. verwandelt sich das Anhydrid in die bei 130° schm. *Dibenzoxylweinsäure*. — *Diphenylacetylweinsäureanhydrid* krystallisiert in klinorhombischen Tafeln, die bei 117,5° schm., die Säure schm. bei 95—96°. — *Diphenylpropionylweinsäureanhydrid* und *Di-p-tolylweinsäureanhydrid* konnten nicht rein erhalten werden, doch ließ sich das Drehungsvermögen der ersten Säure annähernd bestimmen. — *Dicinnamylweinsäureanhydrid* krystallisiert aus Leg. in Bzl. oder Chlf. in feinen, seideglänzenden Nadeln, die bei 147—148° schm.

Alle diese Anhydride sind rechtsdrehend, außer in alkoh. Leg., in welcher sie sich in Säure umwandeln und Multirotation zeigen. Ihr $[\alpha]_D$ in ungefähr 5%iger Acetonleg. zeigen die folgenden Zahlen:

Dibenzoylweins.	Diphenylacetylweins.	Diphenylpropionylweins.	Dicinnamylweins.
+142,9°	+60,8°	+38,3°	+203,2°.

Die drei ersten bilden eine homologe Reihe, die dem Gesetze von GUYE folgt. Indem man das Säureradikal Benzoyl durch schwerere und schwerere Massen ersetzt, wird die Substanz weniger und weniger rechtsdrehend. Das Dicinnamylweinsäureanhydrid scheint durch sein hohes Drehungsvermögen eine Ausnahme zu bilden. Man muß aber hier die doppelte Bindung berücksichtigen, welche die Kette weniger beweglich macht und den Hebelarm der Gruppe C_6H_5 abkürzt. Beide Wirkungen wirken vollständig genügen, diese Erhöhung des Drehungsvermögens nach rechts zu bewirken.

Vf. hat ferner die den erwähnten Anhydriden entsprechenden Äther dargestellt. *Methyläthylbenzoylitartrat*, $CH_3C_6H_5.COO.CO.CH_3$, schm. bei 132° u. krystallisiert beim Verflüchtigen einer äther. Leg. in klinorhombischen Prismen. — *Äthyläthylbenzoylitartrat*, F. 56—58°, wurde schon von GUYE und FAYOLLAT dargestellt. Die von PIOTET erhaltenen *Propyl-* und *Isobutyläthylbenzoylitartrate* sind klebrige, mehr oder weniger reine Fl. — *Methyläthyl-p-tolylitartrat*, $CH_3C_6H_4.CH_3.COO.CO.CH_3$, krystallisiert in

nadelförmigen, monoklinen Prismen, F. 85°. — *Äthyl-di-p-toluyitartrat* bildet klinorhombische Prismen, die bei 92–93° schm. — Die *Diphenylacetyltartrate* sind klebrige, schwer vollkommen zu reinigende Fll.

Die folgende Tabelle giebt nun die $[\alpha]_D$ dieser Verbb., bestimmt in ungefähr 1°/ig. alkoh. Lsg.:

	Dibenzoyltartrat	Di-p-toluyltartrat	Diphenylacetyltartrat
Methyl	–96,6°	–108,9°	+19,7°
Äthyl	–68,4	– 89,1	+20,2
Propyl	—	—	+25,2
Isobutyl	–42,9	—	—

Die Dibenzoyl- u. Di-p-toluyltartrate folgen den von GUYE aufgestellten Regeln. Wenn man in dem Äthylidiacetyltartrat ($\text{OCOCH}_3 = 59$, $\text{CO}_2\text{C}_6\text{H}_5 = 73$), das rechtsdrehend ist, das Radikal Acetyl durch das viel schwerere Radikal Benzoyl ($\text{OCO.C}_6\text{H}_5 = 121$) ersetzt, so muß ein Wechsel des Vorzeichens eintreten. In der That ist das Dibenzoyltartrat linksdrehend. Setzt man statt des Benzoyls eine noch schwerere M., p-Toluyll, ein, so muß die Drehung in demselben Sinne zunehmen, wie auch der Fall ist. Die Veränderung von $[\alpha]_D$ erfolgt auch in jeder einzelnen Reihe normal. Wenn man von der Methylverb. zur Äthyl- und Propylverb. übergeht, wird die Linksdrehung geringer, oder die Rechtsdrehung stärker. Man müßte eigentlich bei dem Ersetze von p-Toluyll durch das isomere Phenylacetyl eine Drehung von gleichem Vorzeichen erwarten und sogar eine Vermehrung der Linksdrehung, während die Diphenylacetyltartrate rechtsdrehend sind. GUYE hat eine Anzahl ähnlicher Thatfachen beobachtet, die er erst nächstens veröffentlichen wird. Vf. will daher GUYE nicht vorgreifen.

Die Einw. der Lösungsmittel auf die Drehung läßt sich aus folgendem Beispiele ersehen, zu dem Äthylidiphenylacetyltartrat diente, dessen $[\alpha]_D$ im flüssigen Zustande +15,3° war. Die folgenden Zahlen geben nun das $[\alpha]_D$ derselben Verbindung in ungefähr 5°/iger Lsg.:

Schwefelkohlenstoff	Bromoform	Benzol	Essigsäure	Chloroform
+50,1	+18,4	+14,0	+22,1	+17,1
Abso. Alkohol	Äthylenbromid	Aceton		
+18,4	+19,3	+14,6.		

Das Aceton giebt die dem normalen Werte nächstliegenden Zahlen. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] 11. 470–77. 5/6.) SACHSE.

G. Ampola, *Verbindung der Pikrinsäure mit Anethol*. (Gas. chim. ital. 24. I. 432–33. — C. 94. I. 1029.) ARENDT.

Oechsner de Coninck, *Nitrobenzoesäuren*. Vf. beschreibt die Erscheinungen, die er bei Einw. verschiedener Reagenzien auf die drei Nitrobenzoesäuren gesehen hat, die Reagenzien waren: Königswasser, Chromsäure, Salzsäure und Salpetersäure in verd. Zustande, wobei das Eintreten, meist aber das Ausbleiben von Färbungen nach längerer Zeit als erwähnenswert hervorgehoben wird. (C. r. 118. 1207–8. [28/5.]) SACHSE.

C. H. v. Hössle, *Notiz über p-Oxybenzoesäuremethylester*. Der von LADENBURG und FRIZ durch Erhitzen eines Gemenges von p-Oxybenzoesäure, Ätzkali u. Methyljodid dargestellte Methylester der p-Oxybenzoesäure erwies sich nach Vf. als ein Gemisch von p-Oxybenzoesäuremethylester, Anissäuremethylester und Phenol, aus

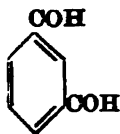
welchem die Reinigung des ersteren durch Destillation wegen der erheblichen Zers. nicht zu empfehlen ist.

Vf. erhielt den reinen *p*-Oxybenzoesäuremethylester, $C_8H_8O_3$ (F. 131°, statt 17°, Nadelsterne, resp. Tafeln, monoklin aus A., Methylalkohol), sowohl durch Esterifikation eines Gemenges von *p*-Oxybenzoesäure und Methylalkohol mittels konz. Schwefelsäure, resp. Salzsäuregas, als auch durch Einw. von Jodmethyl auf das Silbersalz der *p*-Oxybenzoesäure in alkoh. Suspension.

Derivate: 1. *p*-Acetoxybenzoesäuremethylester. $C_{10}H_{10}O_4$ (F. 85°, verfilzte Nadeln, ll. in A., wl. in k. W.), mittels Essigsäureanhydrid; 2. *Benzoylverb.* (F. 135°, weiße Nadeln, ll. in h. A., unl. in W.), mittels Benzoylchlorid. (J. pr. Chem. [2.] 49. 501–2. Dresden. Org.-chem. Lab. d. techn. Hochsch.) WACHTER.

H. Lange, *Zur Kenntnis der Truxillsäuren*. Bei der Einw. von *p*-Toluidin auf γ -Truxillsäure entstehen je nach den Mengenverhältnissen des Toluidins γ -Truxill-*isolidisäure*, $C_{16}H_{14}$, $\begin{matrix} \text{CO.NH.C}_6\text{H}_4\text{CH}_3 \\ \text{COOH} \end{matrix}$, F. 268°, u. γ -Truxillsäure*ditoluidid*, $C_{18}H_{14}$, $\begin{matrix} \text{CO.NH.C}_6\text{H}_4\text{CH}_3 \\ \text{CO.NH.C}_6\text{H}_4\text{CH}_3 \end{matrix}$, F. 289°, die Einw. des Toluidins verläuft also der des Anilins (LIEBERMANN und SACHSE, 93. I. 887) analog. Während Phenylhydrazin aus β -Truxillsäure nach LIEBERMANN und SACHSE ein β -Truxillsäurephenylhydrazid entstehen läßt, liefert dasselbe nach Vf. mit α -Truxillsäure das α -Truxillsäurediphenylhydrazid, F. 320°, mit der γ -Säure dagegen je nach den Mengen- und Temperaturverhältnissen γ -Truxillsäurediphenylhydrazid, $C_{18}H_{14}$, $(\text{CO.NH.NH.C}_6\text{H}_5)_2$, F. 305°, und γ -Truxillsäurephenylhydrazid, $C_{16}H_{14}$, $(\text{CO})_2\text{N.NH.C}_6\text{H}_5$, F. 249°. Gegen konz. H_2SO_4 verhält sich die γ -Säure abweichend von den Isomeren, in denen sie weder Truxilldisulfosäure, noch Truxon, sondern *Distyrolidisulfosäure* unter Verlust beider Carboxylgruppen bildet. Durch Behandeln mit der berechneten Menge Silbernitrat in alkoh. Lsg. gewinnt Vf. die sauren Silbersalze der α - und γ -Truxillsäuren und aus diesen durch Jodmethyl α -Truxillmethylestersäure, F. 195°, deren Silbersalz unl. in W. ist, und γ -Truxillmethylestersäure, F. 180°, deren Silbersalz wl. in W. und A. ist. Da Vf. nicht gelingt, aus der γ -Säure ein Fluorescein zu erhalten, schließt derselbe, daß die Carboxylgruppen derselben nicht in der eigentlichen o-Stellung zu einander stehen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 1409–15. 11/6. [29/5.] Berlin. Organ. Labor. Techn. Hochsch.) FROMM.

A. Wechaler, *Zur Kenntnis des Resacetophenons*. Durch die Oxydation des Resacetophenons in alkal. Lsg. mit Kaliumpermanganat erhielt Vf. neben unveränderter Substanz nur geringe Mengen von Essigsäure und Harz. Die Verseifung dieser Verb. gelingt Vf. ebensowenig, wie NENCKI und SIEBER. Mit Brom in Essigsäurelsg. bildet das Resacetophenon ein Dibromid, F. 173°, mit Hydroxylamin ein Monoxim, F. 198–200°. Resacetophenonkalium u. Jodäthyl reagieren unter Bildung eines *Diäthylresacetophenons*, F. 78°. — Die Darstellbarkeit des Oxims u. die Nichtabspaltbarkeit von Essigsäure durch Verseifung bestätigen die Ketonnatur des Resacetophenons. Zusammen mit der Entstehung eines Diäthylderivates deuten diese Thatsachen darauf hin, daß das Resacetophenon von der „bitertiären“ Form des Resorcins nebenstehender Formel abzuleiten ist, welche bisher die Nichtdarstellbarkeit einer Diacetylverbindung nicht erklärt. (Sep. v. Vf. — Sitzungs-

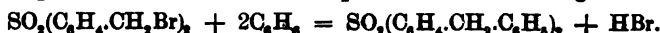


ber. Akad. d. Wissensch. Wien 103. IIb. 5/4. Czernowitz. Chem. Univ.-Labor. Prof. PHILM.) FROMM.

G. Liebermann, *Über Truxon*. Vf. polemisiert gegen die Arbeit von KIPPING (91. I. 81) und reklamiert die Priorität der Entdeckung, daß das Truxon identisch ist mit der von KIPPING aus Phenylpropionsäure und Hydrindon gewonnenen Verb.

Das Truxen wird von kalter HNO_3 nicht angegriffen, auch bei kurzem Kochen nicht. Erst bei längerem Erhitzen mit HNO_3 (D. 1,38) entwickeln sich rote Dämpfe, und das unl. Prod. wird stickstoffhaltig. Unreine englische H_2SO_4 färbt den KW-stoff sogleich, reine konz. H_2SO_4 nach längerer Zeit blau. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 1416—18. 11/6. [29/5.]) FROMM.

P. Genvresse, Aromatische Sulfone. *Sulfon des Diphenylmethans*, $\text{SO}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2$. Die Verb. wurde erhalten durch Behandlung des Benzylbromidsulfons mit Bzl. in Ggw. von Chloraluminium entsprechend der Gleichung:



Das Sulfon schm. bei 162° und bildet farblose, durchsichtige Krystalle, die mit der Zeit weiß werden. Der Luft ausgesetzt, werden sie schwach gelblich. Vf. hoffte, von dem Sulfon des Benzylbromids ausgehend, das Sulfon des Benzaldehyds zu bekommen, indem er am Rückfluschkühler das Benzylbromidsulfon mit Bleinitrat längere Zeit erhitze. Dabei wurde indes ein Gemisch der Sulfone des Benzaldehyds u. des Benzylalkohols (vgl. 93. II. 715) erhalten, u. zwar das Sulfon des Aldehyds in geringerer Menge als das A., so daß eine Trennung nicht möglich war. — *Sulfon des Benzylidenbromids*, $\text{SO}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CHBr})_2$, wurde erhalten, indem man tropfenweise Brom in Toluolsulfon eintropfen ließ, das im Ölbad auf 170° erhitzt war:



Das Sulfon schm. bei 137° . Da die Analyse nicht angibt, an welcher Stelle das Brom in der Verb. steht, behandelte sie Vf. mit alkal. Permanganatlsg. und erhielt das Sulfon der Benzoesäure. Die oben gegebene Formel des Sulfons des Benzylidenbromids wird dadurch gerechtfertigt.

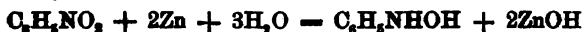
Sulfon des Benzaldehyds, $\text{SO}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO})_2 + 1,5\text{H}_2\text{O}$. Man erhält diese Verb., wenn man das Sulfon des Benzylidenbromids mit W. 8 Stunden auf 170 – 180° erhitzt. Dieselbe schm. bei 179° und ist in h. W. etwas l., woraus sie beim Erkalten in kleinen Nadeln krystallisiert. Sie verbindet sich mit Na-Disulfit zu $\text{SO}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO})_2 \cdot \text{SO}_2\text{Na}_2 + 1,5\text{H}_2\text{O}$. Dieses Sulfit ist weiß, wird aber an der Luft etwas gelb. Das Sulfon des Benzaldehyds verhält sich gegen schm. Kali ganz wie Benzaldehyd, es verwandelt sich in das Sulfon des Benzylalkohols und in das der Benzoesäure. — *Sulfon des Triphenylmethans*, $\text{SO}_2[\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}:(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2$. Man behandelt das Sulfon des Benzylidenbromids mit Bzl. in Ggw. von Chloraluminium, krystallisiert aus A. in kleinen durchsichtigen Krystallen, die bald weiß und undurchsichtig werden. — *Sulfon des Triphenylcarbinols*, $\text{SO}_2[\text{C}_6\text{H}_5\text{COH}:(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2$. Man löst den vorausgehenden Körper in Eisessig und oxydiert mit Chromsäure. Die Fl. wird dann mit W. gefällt und der Nd. aus A. umkrystallisiert. Das Sulfon des Triphenylcarbinols schm. bei 78° . — *Sulfon des Hexanitrotriphenylmethans*, $\text{SO}_2[\text{C}_6\text{H}_3\text{NO}_2\text{CH}:(\text{C}_6\text{H}_3\text{NO}_2)_2]_2$. Man behandelt das Sulfon des Triphenylmethans mit rauchender, auf 0° abgekühlter Salpetersäure. Die Verb. sieht gelblich aus und l. sich in sd. Essigsäure, woraus sie beim Abkühlen krystallisiert. — *Sulfon des Hexanitrotriphenylcarbinols*, $\text{SO}_2[\text{C}_6\text{H}_3\text{NO}_2\text{COH}:(\text{C}_6\text{H}_3\text{NO}_2)_2]_2$. Man verfährt genau wie bei der vorigen Verb., nur daß man natürlich vom Sulfon des Triphenylcarbinols ausgeht. Die Verb. erweicht bei 100° und ist bei 110° flüssig. Aus der Lsg. in Essigsäure mit W. gefällt, sieht sie weiß aus, durch Abkühlung einer alk. Lsg. krystallisiert sie etwas gelblich, ll. in Eg., wl. in Bzl. und A.

Essigsäure des Sulfons des p-Rosanilins, $\text{SO}_2[\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2\text{C}(\text{OOCCH}_3)_2]_2$. Zur Darst. löste Vf. das vorausgehende Sulfon in verd. Essigsäure und setzte die theoretische Menge Zinkpulver zu, die zu der Reduktion der Nitrogruppen nötig war. Die Verb. wurde übrigens nicht ganz rein als grünes Pulver erhalten, das Wolle, Seide

und Baumwolle nicht sehr lebhaft aber beständig grün färbt. — *Sulfon der Leukobase des p-Rosamins*, $\text{SO}_2[\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2\text{CH}:(\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2)_2]$. Man erhält dieses Sulfon, wenn man die essigsaure Lsg. des Sulfons des Hexanitrotriphenylcarbinols mit überschüssigem Zinkpulver behandelt. Das Sulfon ist weiß, wird aber an der Luft allmählich grau und färbt sich beim Erhitzen über 100° schwarz.

Sulfon des Äthylbenzols, $\text{SO}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_5)_2$, u. *Sulfon des Isopropylbenzols*, $\text{SO}_2[\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}:(\text{CH}_3)_2]_2$, wurden schon von PÖHL und EBERHARD in anderer Weise dargestellt, indem sie Sulfurylchlorid auf die entsprechenden KW-stoffe in Ggw. von Chloraluminium wirken ließen. Vf. hat diese Verbb. in anderer Weise dargestellt, indem er Dämpfe von Schwefelsäureanhydrid in abgekühltes Äthylbenzol oder Isopropylbenzol einleitete. Die Ausbeute bei dem Äthylbenzolsulfon beträgt 20% , des angewandten Äthylbenzols, bei dem Isopropylbenzolsulfon 16% . Den F. des Äthylbenzolsulfons fand Vf. bei 98° , den des Isopropylsulfons bei 96° , etwas abweichend von PÖHL und EBERHARD. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] 11. 501–14. 5/6.) SAOHSSE.

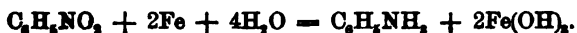
A. Wohl, *Über die Reduktion der Nitroverbindungen*. Nitrobenzol wird von Zinkstaub und W. ohne Säure oder Alkali reduziert, das erste Reaktionsprodukt ist β -Phenylhydroxylamin. Die Einw. des Zinkstaubes wird erleichtert durch Anwendung von A. und von solchen Salzen (Chlorcalcium, Chlormagnesium, Chlorzink etc.). Die sich mit Zinkhydroxyd zu unl. basischen Doppelsalzen vereinigen. Die Rk. verläuft nach der Gleichung:



und liefert die besten Ausbeuten, 70 – 75% , nach folgender Vorschrift. 60 g Nitrobenzol in 250 ccm 60% ig. A. heiss gelöst, mit 6 g wasserfreiem CaCl_2 versetzt, werden unter Rückflußführung in 15 Minuten mit 75% Zinkstaub versetzt, 5 Min. im Sd. gelassen, abgesaugt, mit A. gewaschen u. aus dem Filtrat der A. abdestilliert. Das im Destillationsrückstande befindliche Öl erstarrt beim Erkalten zu β -Phenylhydroxylamin, F. 81 – 82° (vgl. BAMBERGER, S. 24). Mit äquivalenter Menge $\frac{1}{4}$ normaler H_2SO_4 und äquivalenter Menge Natriumnitrit versetzt, verwandelt sich das Phenylhydroxylamin in Nitrosophenylhydroxylamin, F. 58 – 59° , $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{OH})\text{NO}$, welches durch wss. Mineralsäuren in Nitrosobenzol übergeht. Wird statt Zinkstaub Eisenpulver verwendet, so wird Hydroxylamin nicht, vielmehr nur Anilin gebildet. Vf. erklärt mit Hilfe dieser Entdeckung die Thatsache, daß im Grofsbetriebe nur $\frac{1}{40}$ der nach der Gleichung:



erforderlichen Salzsäuremenge gebraucht wird, folgendermaßen. Aus Eisen und HCl entsteht zunächst Eisenchlorür, in dessen Ggw. dann Eisen und W. direkt auf das Nitrobenzol nach der folgenden Gleichung wirken:

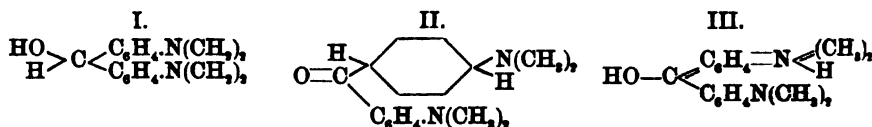


Hierbei verbinden sich Eisenchlorür u. Eisenhydroxyd zu basischem Salz. (Ber. Dsch. chem. Ges. 27. 1432–37. 11/6. [28/5.*] Berlin. II. Chem. Univ.-Lab.) FROMM.

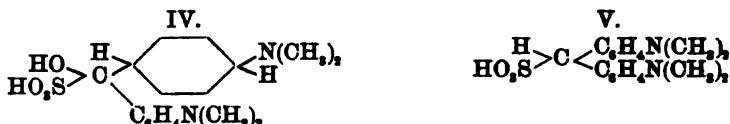
A. Rosenstiehl, *Gefärbte und ungefärbte Derivate des Di- oder Triphenylmethans*. (Bull. Soc. ind. Mulhouse 1894. 181–200. — C. 94. I. 731.) ARENDT.

Ch. Lauth, *Derivate der Oxazin- und Euxhadinreihe*. (Bull. Soc. ind. Mulhouse 1894. 203–7. — C. 94. I. 681.) ARENDT.

Hugo Weil, *Über das Tetramethyldiamidobenzhydrol*. Bei den vom Vf. beschriebenen Rkk. scheint das Benzhydrol nicht als sekundärer Alkohol (I.), sondern als ein im Benzolkern reduziertes Benzophenon (II.) oder in dessen tautomerer Form (III.) zu reagieren.



Mit Hydroxylamin entsteht aus dem Hydrol ein Oxim, F. 154°, welches durch Essigsäure und verd. Mineralsäuren teilweise in Hydrol zurückverwandelt wird. Mit Natriumdisulfit bildet das Hydrol eine neue Sulfosäure, $[\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2\cdot\text{CH}\cdot\text{SO}_3\text{H}$, welche bei 120–130° SO₂ verliert, ohne zu schm., swl. in W. und A. ist und nur durch konz. H₂SO₄ und Eg. in Hydrol zurückverwandelt wird. Vf. nimmt an, daß zunächst eine wahre Disulfitverb. (IV.) entsteht, welche durch Austritt von W. in die Säure V. übergeht.

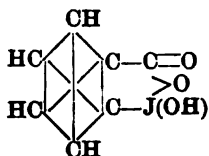


Dieselbe Sulfosäure entsteht aus Hydrol und SO₂ direkt. Bei der Einw. von HCN auf das Hydrol entsteht ein Öl neben Krystallen. Obwohl das Öl in Berührung mit den Krystallen nicht erstarrt, geht es durch Auflösen in absoluten A. sofort in dieselben über. Vf. nimmt an, daß diese Rk. analog der Rk. mit Natriumdisulfit verläuft, indem das Öl das Additionsprod. vorstellt, welches durch Abspaltung von W. in das Nitril die Krystalle, F. 124°, übergeht. Das Nitril wird durch Kochen mit verd. HCl in die Carbonsäure $\text{HOOC} > \text{C}[\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ verseift, welche durch Bleisuperoxyd in das Hydrol und nicht in die entsprechende Oxyssäure verwandelt wird. Durch Kochen des Hydrols mit Ammoniumacetat u. Ammoniak entsteht ein Prod., F. 185°, das aus 2 Mol. Hydrol unter Anhydrierung und Ersatz des verbleibenden Sauerstoffes durch NH zu Stande kommt und demnach der Formel $\text{HN}[\text{HC} < \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{array}]_2$ entspricht. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 1403–9. 11/6. 28/4. München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wissensch.)

FROMM.

C. Willgerodt, 139. *Berichtigungen der Ansichten V. Meyer's über Jodoso- und Jodoverbindungen.* Vf. wendet sich gegen die Absicht V. MEYER's (93. II. 805), des Erfinders der sogenannten „o-Jodosobenzoësäure“, die Jodoso- und Jodoverbb. zu bearbeiten. Letztere vom Vf. entdeckten Verbb. fallen nicht in das von V. MEYER erschlossene Gebiet. V. MEYER hat seine sogenannten Jodosoverbb. durch Oxydation von aromatischen Carbonsäuren erhalten, während Vf. die einfachen Jodosokörper durch Umsetzung der von ihm aufgefundenen Jodidchloride darstellte.

Nach V. MEYER und nach Vf. enthält die sogenannte o-Jodosobenzoësäure keine wahre Jodosogruppe —J : O, sondern ist o-Hydroxyjodbenzoesäure von der Formel:



Dieselbe ist nicht nur eine schwache Säure, sondern auch eine schwache Base, da sie mit einigen Säuren Salze bildet. Die erste Jodo- und die erste einfache Jodosoverb. (Jodosobenzol C₆H₄J : O) wurden vom Vf. dargestellt.

Nach einer Beleuchtung der den Angaben des Vfs. von V. MEYER gewordenen Korrekturen beschreibt Vf. folgende experimentellen Arbeiten:

1. Darstellung, Eigenschaften und Titration des Jodidchlorides, erhalten durch Chlorierung der o-Jodbenzoësäure. Einleiten von Chlor in eine Chlf.

Leg. der o-Jodbenzoesäure führt zu gelben Prismen (F. unter Zers. 115°, 116° oder 120°; schrumpfen bei 100°, umgesetzt an der Luft, wohl durch den Wassergehalt derselben), die wahrscheinlich das o-Chlorjodbenzoat, $H_4C_6 < \begin{smallmatrix} CO_2 \\ J-Cl \end{smallmatrix}$, sind.

Chlorgas, in die Eisessiglag. der o-Jodbenzoesäure geleitet, läßt gelbe, meßbare Prismen (F. unter geringer Zers. gegen 95°; schrumpfen bei 75–80°; an der Luft umgesetzt) von wahrscheinlich der o-Jodidchloridbenzoesäure, $H_4C_6(JCl_2)CO_2H$, abscheiden. Für die betr. Formeln sprechen die Titrationen.

2. Darstellung, Eigenschaften und Titration des o-Hydroxyjodbenzoats, $C_6H_4(CO_2H)(JOH)$. Dieser Körper wird am besten durch Behandeln der Jodidchloride mit W. erhalten, wobei die resultierenden weißen Massen nach einmaligem Umkrystallisieren aus W. sofort völlig reines o-Hydroxyjodbenzoat (von 245° an Bräunung; explodiert beim schnellen Erhitzen bei 250–252°, beim langsamen Erhitzen bei 247°, weiße, schmale, dünne Lamellen aus W.) liefern. Letzteres läßt sich weder durch Kochen mit W., noch mit Natronlauge in Jod- u. Jodobenzoensäure umsetzen.

Salze: a. Salzsäure o-Jodosobenzoensäure (?) schrumpft bei 70°, F. 85–87°, höchstens 90°, bei 150° bräunlich, bei 250° Entwicklung von Joddämpfen, gelbe, dicke, flächenreiche Prismen, erhalten durch Einleiten von HCl (trocken) in die Eg.-Leg. des Benzoats, wird durch W. sofort in o-Hydroxyjodbenzoat übergeführt. Die Mutterlängen der gelben Prismen enthalten o-Jodbenzoensäure, so daß durch HCl das o-Hydroxyjodbenzoat in die Jodbenzoensäure zurückgeführt wird, was auch V. MEYER fand. — b. Salpetersäure o-Jodbenzoat, $C_6H_4(CO_2H)(JO_2N)$ (Z. 177–178° beim langsamen Erhitzen, Z. 180° beim raschen Erhitzen, weiße Krystalldrusen, resp. mkr. durchsichtige Tafeln), erhalten aus o-Hydroxyjodbenzoat in Eg.-Leg. mittels mehr als 2 Mol. rauchender Salpetersäure, setzt sich mit k. W. in Salpetersäure und o-Hydroxyjodbenzoat um. Möglicherweise war zuerst salpetersäure o-Jodosobenzoensäure, $C_6H_4(CO_2H)(JO_2N_2)$, entstanden, welche dann unter Abspaltung von 1 Mol. HNO₃ in obige Verb. überging.

Obie Erkenntnis der sogenannten o-Jodosobenzoensäure als o-Hydroxyjodbenzoat erklärt die früher auffällige Thatsache, daß sich diese Verb., mit W. oder Laugen gekocht, nicht in die o-Jod- und o-Jodobenzoensäure umsetzt. Diese Beständigkeit ist in dem festgefügteten Fünfering u. in dem zugleich sauren u. basischen Charakter und in dem Fehlen der Jo-Gruppe begründet. Die Salze der o-Jodosobenzoensäure u. des Jodosobenzols (des Vfs.) mit Säuren harmonieren in ihrem Verhalten gegen W., indem sie durch W. sofort zerlegt werden.

Zum Schluß teilt Vf. mit, daß α-Jodosonaphtalin mit W. übergossen innerhalb ca. 14 Tagen (in der Wärme) teilweise oder gänzlich verschwindet, wobei die wss. Leg. nicht alkalisch, sondern stark sauer reagiert. (J. pr. Chem. [2.] 49. 466–82. [243.] Freiburg i. Br.)

WACHTER.

Eliasberg, Über die Jodbasen. Vf. giebt eine hübsche Übersicht über die bekannten Arbeiten VICTOR MEYER's und seiner Schüler und WILLGERODT's über Jodooverbb. und Verwandtes. (Mon. scient. [4.] 8. I. 422–25. April.) MUHLERT.

E. v. Meyer, Notiz über Phenylisoxazonimid. Das von v. ROTHENBURG (94. I. 1028) aus Cyanacetophenon und Hydroxylamin erhaltene Phenylisoxazonimid hat schon BURNS (93. I. 567), ein Schüler des Vfs. auf ähnlichem Wege erhalten und in der gleichen Weise gedeutet. Als Beweis diente die glatte Umwandlung in Phenylisoxazon. Auch auf die Möglichkeit, daß die Verb. als tautomeres Phenylamidoisoxazol reagiere, wurde hingewiesen. (J. pr. Chem. [2.] 49. 504.)

WACHTER.

R. Meldola und F. Southerden, Azo-p-kresolderivate. Durch Behandlung der

Acetylderivate von Benzolazo- β -naphthol mit HNO_3 hatten MELDOLA und MORGAN (89. II. 653) nachweisen können, daß die Alkylderivate der Verb. an Sauerstoff u. nicht an Stickstoff gebunden seien. Auf die Acetylderivate von Benzolazo- β -naphthol wirkt HNO_3 nur nitrierend und nicht zersetzend. Es wurden auch einige o-Azo-derivate des p-Kresols auf dieselbe Weise behandelt. p-Toluolazo-p-kresol wurde acetyliert und darauf mit Zinkstaub und Essigsäure reduziert; hierbei entstand nur Aceto-p-toluid als isolierbare Substanz. Auch durch Behandlung des Acetylderivates mit Brom konnte keine Spaltung des Moleküls erreicht werden, da nur Bromierung stattfindet. Bei Behandlung von acetyliertem Benzolazo-p-kresol mit Brom in Eisessig findet nur Abspaltung der Acetylgruppe statt, indem ein Dibromderivat des Benzolazo-p-kresols von der Formel $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}$ und F. 168° entsteht. p-Chlorbenzolazo-p-kresol wurde durch Mischung einer Lsg. von diazotiertem p-Chloranilin mit einer alkalischen Lsg. von p-Kresol bereitet; es bildet flache, goldfarbene Nadeln vom F. 155°. Sein Acetylderivat schm. bei 120°. Weder durch Behandlung mit HNO_3 , noch mit Brom liefs sich das Acetylderivat spalten. (London Chem. Soc. [17/5.*]; Chem. News 69. 272. 8/6.) BODLÄNDER.

F. Stanley Kipping, α -Hydrindon und seine Derivate. Der Vf. berichtet über die Darst. von α -Hydrindon durch die Einw. von Aluminiumchlorid auf Phenylpropionsäurechlorid und hebt hervor, daß diese Methode sehr geeignet zur Darst. größerer Mengen dieses Ketons ist. Unter geeigneten Bedingungen ist die Ausbeute sehr gut und es entsteht nur ein Nebenprod., nämlich eine Substanz der wahrscheinlichen Formel $\text{C}_6\text{H}_5\text{O.CCl}:\text{CH.CHCl.C}_6\text{H}_5$. Das Hydrindonoxim wird durch die Einw. von Phosphorpentachlorid in Hydrocarbostyryl verwandelt. Mehrere Derivate des Hydrindons werden beschrieben, darunter die Kondensationsprodd. desselben mit Benzaldehyd und mit Aceton und eine Verb. der Formel $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}$, welche durch Kondensation von 2 Mol. des Ketons entsteht. Diese Substanz fassen die Vff. vorläufig als Anhydrobishydrindon der Formel $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4:\text{C}:\text{C}:\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2:\text{CH}_2:\text{CO.C}_6\text{H}_4 \end{array}$ auf. (London Chem. Soc. [3/5.*]; Chem. News 69. 252. 25/5.) BODLÄNDER.

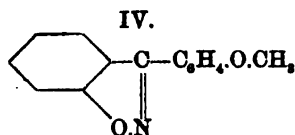
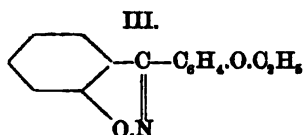
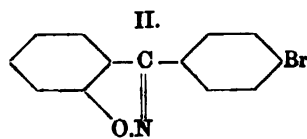
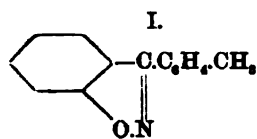
Arthur Heidenreich, Über Indoxazene. CATHCART u. V. MEYER (92. I. 891) machten die Beobachtung, daß ein in o-Stellung substituiertes Brombenzophenon bei der Behandlung mit alkal. Hydroxylaminlsg. HBr abspaltet, und sich die Indoxazene (93. I. 95) bilden.

Im Anschluß hieran stellte Vf. homologe und analoge Ketone dar, versuchte, dieselben zu entbromen, wobei, wie erwartet, nur das in o-Stellung befindliche Bromatom abgespalten wurde. Bei Darst. der Indoxazene zeigte sich, wie schon von V. MEYER (92. II. 358) mitgeteilt, die unbedingte Notwendigkeit der Anwesenheit zweier negativen Gruppen.— Verb.: 1. o-Bromphenyltolylketon, $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{BrO}$ (F. 92—93°, Nadeln aus h. A.), aus o-Brombenzoylchlorid, Chloraluminium u. Toluol, liefert mit Hydroxylaminchlorhydrat bei 130° (Rohr; 6 Stdn.) das o-Bromphenyltolylketoxim, $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{OBrN}$ (F. 138—140°, aus Lg.-Bsl.), welches beim Erhitzen (ca. 100°; 6 Stdn., Rohr) mit Natriumäthylat das Tbylindoxazen, (I), $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{NO}$ (F. 81—82°, weiß. Nadeln von 3—4 cm Länge aus h. A.; K. 344—346°), giebt.

2. Dibrombenzophenon, $\text{C}_{12}\text{H}_6\text{Br}_2\text{O}$ (F. 51—52°, Krystalle aus h. A.), aus o-Brombenzoylchlorid, Brombenzol u. AlCl_3 , giebt das Dibrombenzophenonoxim, $\text{C}_{12}\text{H}_6\text{Br}_2\text{NO}$ (F. 140—142°, Krystalle aus A.), u. dieses das p-Bromphenylindoxazen, (II.), $\text{C}_{13}\text{H}_7\text{O.NBr}$ (F. 132—133°, Nadeln).

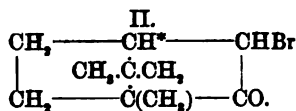
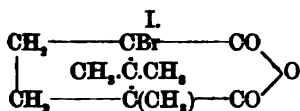
3. Äthoxyl-o-brombenzophenon, $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{Br}$ (F. 79°, schwach grünl. Krystalle), aus o-Brombenzoylchlorid, Phenetol u. AlCl_3 , liefert das Äthoxyl-o-brombenzophenonoxim, $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{BrNO}$, (F. 161—163°, Krystalle aus A.), und dieses das Äthoxyphenylindoxazen, (III.), $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{NO}$, (F. 59—61°, schwach bräunliche Säulchen aus h. A.).

4. Methoxyl-o-brombenzophenon, $C_{14}H_{11}O_2Br$ (F. 95—95,5°, farbl. Krystalle aus A.), aus Anisol, o-Brombenzoylchlorid und $AlCl_3$, führt zu Methoxyl-o-brombenzophenonoxim, $C_{14}H_{11}NO_2Br$, und dieses zu *Methoxylphenylindoxan*, (IV.), $C_{14}H_{11}NO$, (F. 100—101°, feine, seidenglz. Krystalle aus A.).



(Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 1452—55. 11/6. [31/5.] Heidelberg. Univ.-Lab.) WACHTER.

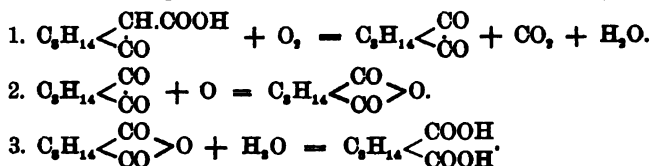
Ossian Aschan, *Über die Campherformel von Bredt*. Obwohl die Campherformel von BREDT (94. I. 324, Formel III.) auf die Ergebnisse der neuesten Arbeiten in der Campherreihe Rücksicht nimmt, so kann sie nach Ansicht des Vfs. doch noch nicht der definitive Ausdruck der Konstitution des Camphers sein. Das Bromcamphersäureanhydrid erhält nach der Anschauung von BREDT die Formel I. Aus einem solchen Komplex sollte das Brom mit Leichtigkeit abspaltbar sein unter Bildung einer ungesättigten Säure, resp. deren Anhydrid. Es entsteht aber bei der Einw. Bromwasserstoff abspaltender Mittel stets Camphansäure oder Derivate derselben. Der Einwand von MAULL, das negative Resultat sei dadurch zu erklären, daß das Brom sich an einem tertiären C-Atom befinde, wie etwa im Brombenzol, ist nicht stichhaltig, denn eine benzolartige Bindung ist im Bromcamphersäureanhydrid nicht vorhanden, u. die Erfahrungen v. BAEYER's bei den α -dibromierten Hexahydroteterephthalen, sowie die des Vfs. bei der α -Bromhexahydrobenzoesäure lehren, daß gerade in der alicyclischen Reihe tertiär gebundene Bromatome mit benachbarten Wasserstoffatomen sehr leicht austreten. Ein Reagens, welches sich für Halogenwasserstoff-



abspaltung in dem gegebenen Falle hervorragend eignen mußte, ist das von v. BAEYER zuerst empfohlene Chinolin, welches auch EINHORN und WILLSTÄTTER bei der Entbromung der α -Bromhexahydro-p-toluylsäure wie der α -Bromäthylcyclopentancarbonsäure benutzt haben. Letztere Säure ist dem Bromcamphersäureanhydrid nach der BREDT'schen Auffassung nicht unähnlich. Dasselbe giebt jedoch beim Kochen mit Chinolin kein Brom ab, ein Verhalten, welches die Formel von BREDT nicht zu erklären vermag. Analog liegen die Verhältnisse beim Bromcampher. Derselbe hat nach BREDT die Formel II. Das mit dem Stern bezeichnete α -Wasserstoffatom ist sowohl im Campher wie in der Camphersäure enthalten (94. I. 324, Formel I. u. III.). Auch hier müßte die Bromentziehung mit Leichtigkeit vor sich gehen, sie gelingt aber, wie Vf. zeigt, weder mit Anilin, noch mit Chinolin bei stundenlangem Kochen. Dieses Ergebnis spricht dafür, daß das fragliche Wasserstoffatom auch im Bromcampher, somit auch im Campher und in der Camphersäure, nicht vorhanden ist. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 1439—46. 11/6. [1/6.] Helsingfors. Univ.-Lab.) MEYER.

Ossian Aschan, *Über die Bildung des Campherchinons bei der Oxydation der Camphocarbonsäure mit Kaliumpermanganat*. Bromcamphocarbonsäure, sowie Cam-

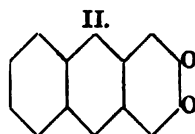
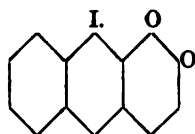
phocarbonsäure selbst erweisen sich bei der BAYER'schen Permanganatprobe beständig, was eine weitere Stütze für ihre gesättigte Natur bildet. Lässt man aber die Camphocarbonsäure einige Zeit mit Kaliumpermanganat stehen, so entfärbt sich die Leg., und es bildet sich das von CLAISEN u. MANASSE entdeckte *Campherchinon*, F. 199°. Fördert man die Oxydation durch Erwärmen auf 60–70°, so erhält man etwa 25% dieses Körpers. Wird die unangegriffene Säure wiederholt oxydiert, so erhält man schließlich eine Leg., welche nur *Camphersäure*, F. 186°, enthält. Außerdem liess sich aus dem rohen Campherchinon noch *Camphersäureanhydrid* (F. 218 bis 219°) isolieren; dasselbe tritt als Hauptprodukt auf, wenn man einen größeren Überschuss von Kaliumpermanganat anwendet. Hieraus ist zu schliessen, dass das Anhydrid aus dem zuerst gebildeten Chinon entsteht u. dann in Camphersäure übergeht:



(Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 1446–49. 11/6. [1/6]. Helsingfors. Univ.-Lab.) MEYER.

P. Heermann, Herrn C. Duisberg zur Erwiderung (94. I. 1054). Vf. bemerkt, dass die von ihm angeführten Beispiele nur den Zweck hatten, allgemein zu zeigen, dass die Amidonaphtolsulfosäure sich bis zu einem gewissen Grade für die Farbdarstellung eignet. Die Anführung der gesamten diesbezüglichen Patentliteratur hielt Vf. daher nicht für angebracht. Verss. zur farbentechnischen Verwendung der Amidonaphtolsulfosäure wurden schon vor C. DUISBERG, z. B. von L. CASELLA & Co., DRP. A 2944, 27/3. 1889, angestellt. (J. pr. Chem. [2] 49. 504. [Mal]. Crefeld.) WACHTER.

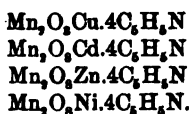
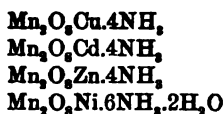
K. Lagodzinski, Über β -Anthrachinon. (I. Mitt.) 2-Oxyanthracen in alkoh. Leg. mit berechneter Menge von Natriumnitrit und Chlorsink erhitzt, bildet das Zinksalz des Nitrosoozyanthracens. Über das Natriumsalz wird dasselbe in die freie Nitrosoverb. u. letztere durch Zinnchlorür in Amidoozyanthracen übergeführt. Durch Oxydation mit Chromsäure wird die Amidoverb. in β -Anthrachinon, F. 180° unter Zers., übergeführt. Da das Chinon mit Phenylendiamin glatt ein Azin bildet, ist es als o-Chinon anzusprechen u. demselben eine der zwei Formeln I. u. II. zuzuertheilen.



Wegen der Analogie mit dem 1,2-Naphtochinon hält Vf. Formel I. für die wahrscheinlichere. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 1438–39. 11/6. [30/5.] Genf. Univ.-Lab.) FROMM.

T. Klobb, Verbindungen des Pyridins mit Permanganaten. Vor einigen Jahren (87. 1221) hat Vf. krystallinische Verbb. von Ammoniak mit gewissen Permanganaten beschrieben, ähnliche Verbb. kann auch das Pyridin bilden. Es sind dies krystallinische Ndd., die in W. mehr oder weniger l., in Pyridin ll. sind. Sie sind schwach explosiv u. zers. sich rasch und mit Feuererscheinung, wenn man sie schnell erhitzt, während bei langsamem Erhitzen nichts erfolgt. Ammoniak u. Pyridin geben zwei fast ganz parallele Reihen Derivate:

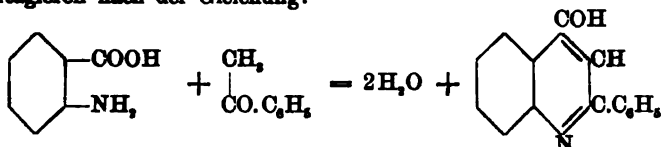




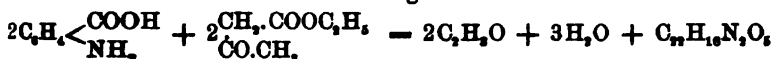
(C. r. 118. 1271—73. [4/6.*].)

SACHSSE.

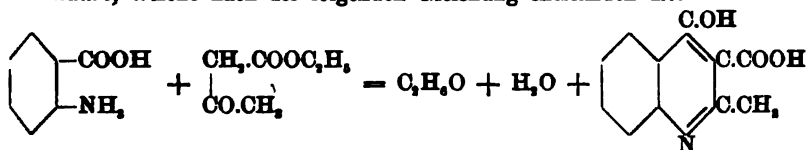
St. Niementowski, *Synthesen der Chinolinderivate*. Anthranilsäure und Acetophenon reagieren nach der Gleichung:



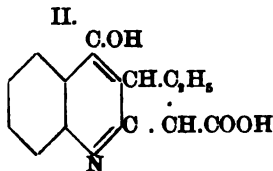
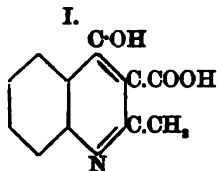
unter Bildung des bereits bekannten *Py-α-phenyl-γ-oxychinolin*, F. 250°, welches durch Zinkstaubdestillation in *Py-α-phenylchinolin* übergeführt wird. Analog entsteht aus *m-Homoanthranilsäure* und Acetophenon, *Py-α-phenyl-γ-oxy-β-m-toluchinolin*, F. 270°, dessen Chlorhydrat in gelben Nadeln krystallisiert, dessen Platindoppelsalz Krystallwasser enthält, dessen Natriumsalz aus alkal. Legg. wasserhaltig krystallisiert. Durch Zinkstaubdestillation entsteht aus dieser Verb. *α-Phenyl-m-toluchinolin* — Acetessigester liefert mit Anthranilsäure u. Homoanthranilsäure je zwei Körper; mit Anthranilsäure entsteht nach der Gleichung:



eine hochmolekulare Verb., F. 335°, swl. in sd. Eg. und Amylalkohol, unl. in W. u. Säuren, lös. in kaust. und kohls. Alkalien. Nach der Analyse des Natriumsalzes $\text{C}_{27}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_5\text{Na} + 9\text{H}_2\text{O}$ ist diese Verb. eine zweibasische Säure, dieselbe wird durch trockene Destillation in Basen, wahrscheinlich Chinolin und Methylchinolin übergeführt. In den öligen Mutterlaugen dieser Verb. findet sich *Py-γ-oxychinaldin-β-carbonsäure*, welche nach der folgenden Gleichung entstanden ist:

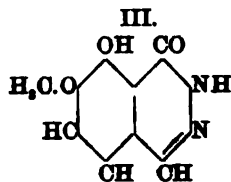
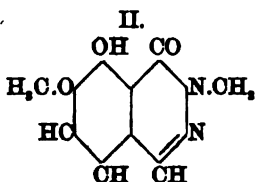
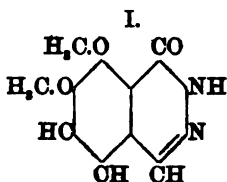


und sich in *γ-Oxychinaldin*, F. 231°, überführen läßt. Analog entstehen mit *m-Homoanthranilsäure* eine Verb. $\text{C}_{27}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_5$, welche bei 350° noch nicht schm., und *Py-γ-oxy-α-methyl-β-m-toluchinolin-Py-β-carbonsäure*, F. 249°. Bei Anwendung von Äthylacetessigester entstehen die einfacheren Chinolincarbonsäuren nicht, vielmehr aus Anthranilsäure nur die Verb. $\text{C}_{26}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_5$, F. 286°, swl. in add. A., Bzl., Aceton und Amylalkohol und aus *m-Homoanthranilsäure* die Verb. $\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_5$, welche bei 345° noch nicht schm. — Die über 300° schm. hochmolekularen Kondensationsprodd. gehören weder zu den Dichinolylderivaten, noch zu den Anhydriden der Ammoniumbasen LA COSTE's. Vf. hält dieselben für Anhydride der Säuren I. für die Acetessigesterderivate und II. für die Äthylacetessigesterderivate.

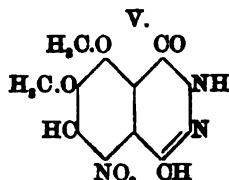
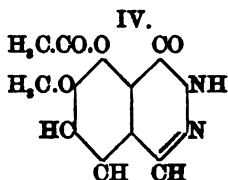


(Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 1394—1403. 11/6. [23/5.] Lemberg. Techn. Hochschule. Lab. f. allgem. Chemie.) FROMM.

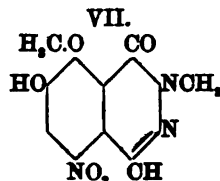
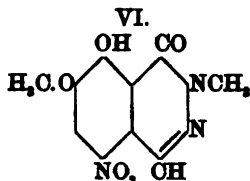
Victor Jacobson, Über einige Derivate des Opiazons. Das Opiazon (I.) geht beim Behandeln mit Jodmethyl und Alkali oder beim Erhitzen mit Jodmethyl und Methylalkohol auf 120—130° in *n*-Methylnormmethylopiazon, (II.), F. 144°, ll. in Alkalien, über. Der Imidwasserstoff des Opiazons wird augenscheinlich durch Methyl substituiert, u. der dabei freiwerdende HJ spaltet das Methyl einer Methoxygruppe ab. Bewiesen wird diese Deutung der Rk., wenn statt des Jodmethyls Benzylchlorid in Anwendung kommt, indem dabei *n*-Benzylnormmethylopiazon, F. 199—200°, entsteht. Bei der Verwendung von Amylbromid wird dagegen das amylierte Produkt nicht erhalten, vielmehr entsteht unter Abspaltung von Amylen Normmethylopiazon, (III.),



F. 226°, l. in Alkalien. Derselbe Körper entsteht auch aus Opiazon durch Erhitzen mit HCl und H₂SO₄ von verschiedenen Konzentrationen u. wird durch Kochen mit Essigsäureanhydrid in ein Gemenge von Acetylderivaten übergeführt, welches durch vorsichtiges Erhitzen auf 195—200° Essigsäureanhydrid abspaltet und in *Monoacetylnormmethylopiazon*, (IV.), F. 209—210°, aus Eg., unl. in Ä., in *Lsg.* übergeht. Dafs die Acetylgruppe den Hydroxyl- und nicht den Imidwasserstoff ersetzt hat, wird aus



Analogie mit dem Acetylopiazon geschlossen. Bei der Entmethylierung des Normmethylopiazons im ZEISEL'schen Apparat bleibt *Noropiazon*, F. 302—305°, zurück, dessen Triacetylderivat bei 184—186° schmilzt. Das Noropiazon entsteht auch durch Erhitzen des Opiazons mit HJ auf 120—130°; werden 2 Teile HJ bei 150° im Rohre zur Anwendung gebracht, so entsteht *n*-Methylnoropiazon, F. 310°, indem das bei der Entmethylierung gebildete Jodmethyl die Imidgruppe methyliert. — Bei der Nitrierung des Opiazons mit H₂SO₄ und HNO₃ (D. 1,54) entsteht *Nitroopiazon*, (V.), F. 248°, dessen Konstitution sich daraus ergibt, dafs dasselbe auch aus Nitroopiänsäure und Hydrazinhydrat dargestellt werden kann. Das Nitroopiazon giebt ein



krystallisierendes Kaliumsalz und wird durch Behandlung mit Jodmethyl u. Methylalkohol bei 150° in zwei isomere *n*-Methylnitronoropiäzone, deren eines sich bei 286°

men, deren anderes bei 186° schm., verwandelt. Vf. erklärt die Isomerie dieser Verbindungen durch die Formeln VI. u. VII. Ein Vers., aus dem Monochloropiazin von LIEBERMANN u. BISTZYCKI (93. I. 737) gleichfalls Methyl abzuspalten, lieferte statt des erwarteten Monochlornormethylpiazons Normethylpiazon. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 1418—26. 11/6. [26/5.] Berlin. Organ. chem. Lab. Techn. Hochsch.) FROMM.

G. Giamician und P. Silber, *Die Konstitution des Cotoins*. (Gaz. chim. ital. 24. I. 407—32. — C. 94. I. 550.) ARENDT.

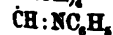
W. v. Müller und J. Plöchl, *Die Blausäure ein Reagens auf symmetrische Oxime, Hydrazone und Amidverbindungen*. Vf. hatten früher gefunden, daß die Anilverb. in bezug auf ihr Blausäureanlagerungsvermögen sich wesentlich von den Oximen und Hydrazonen unterscheiden, obwohl diesen die nämliche Kohlenstoffstickstoffgruppe mit Doppelbindung eigen ist. Während nämlich die Oxime u. Hydrazone mit fetten Alkylen Blausäure anlagern, mit aromatischen dagegen nicht, wird von fast allen untersuchten Anilverbindungen, sowohl der aliphatischen, wie der aromatischen Reihe Blausäure addiert. Eine Ausnahme hiervon machen die Verb. der Brenztraubensäure mit den Aminen. Die neuerdings erhaltenen Resultate berechtigen zu folgenden Schlüssen: 1. Alle Verb. vom Typus R.C:N.R', welche Blausäure anlagern, sind in bezug auf das Stickstoffatom symmetrisch; Stereoisomere sind deshalb in diesem Falle nicht zu erwarten. 2. Lagert von zwei isomeren Verb. vom obigen Typus die eine Blausäure an, so ist die andere nicht stereoisomer, sondern strukturoisomer oder polymer. 3. Alle nicht anlagernden, einfach molekularen Verb. derselben Art enthalten asymmetrischen Stickstoff.

Schon früher wurde darauf hingewiesen, daß Asymmetrie bei Anilverbindungen nur dann eintritt, wenn die am typischen Kohlenstoff sitzenden Radikale ausgesprochen sauren oder basischen Charakter besitzen. Hiermit in Widerspruch steht die Angabe von SCHALL und PASCHKOWETSKY über die Existenz von Raumisomeren bei Carbodiphenylimid und Carboditolylimid. Wie die Molekulargewichtsbestimmungen in Benzollsg. lehrten, ist die hochschmelzende Modifikation der anderen polymer; sie besitzt das dreifache Molekulargewicht. — Charakteristisch ist das Verhalten der Anilverb., der Oxime und Hydrazone der Zuckerarten gegen Blausäure. Es tritt hier die Thatsache auffallend hervor, daß Asymmetrie bei Oximen und Hydrazonen viel leichter eintritt, als bei Anilkörpern. Es genügen hier schon die vielen Hydroxyle des Zuckermoleküls, um das Stickstoffatom asymmetrisch zu machen.

Über die Anilide und Toluide der Glykosen (R. STRAUSS). Diese von BOBOKIN zuerst krystallisiert erhaltenen Körper sind nach der Ansicht dieses Forschers nicht eigentliche Anilverbindungen, wie SCHIFF annahm, sondern er vertritt die Anschauung, daß, unter Zugrundelegung der Laktoneformel für die Glykosen, dasjenige Hydroxyl mit dem Amin in Rk. tritt, welches an dem Kohlenstoff haftet, der andererseits mit dem Laktonsauerstoff in Verb. steht. Ist diese Ansicht richtig, so sollten diese Verb. keine Blausäure anlagern. Es zeigte sich aber, daß dieselben mit Blausäure in beständige Nitrile übergehen, so daß dem Dextroseanilid die Formel



(CH.OH)₄, thatsächlich zukommt. *Anilidodextrosecyanid*, CH₂OH.(CH.OH)₄.



CH₂—NH.C₂H₅, Nadeln aus verd. A., F. 166—168°; *Toluidodextrosecyanid*, F. 128°;

Anilidogalaktosecyanid, aus Methylalkohol, F. 138°; *Toluidogalaktosecyanid*, aus A., F. 145—146°; *Anilidolävulosecyanid*, aus A., F. 131°.

Verseifung der Cyanide. Dieselbe wurde mit sehr verd. Alkali in der Kälte ausgeführt, und die entstandene Säure nach dem Ansäuern mit Essigsäure in der

Form des Hydrazons isoliert. Alle anderen Verseifungsmethoden führten zu ungünstigen Resultaten.

Anilidodextrosecarbonsäurephenylhydrazid, $\text{CH}_3\text{OH}(\text{CHOH})_4\text{CHNHC}_6\text{H}_5\text{CONH.NHC}_6\text{H}_5$, Nadeln aus Essigsäure, F. 210°; *Toluidoverbindung*, plattenförmige Krystalle, F. 211—212°, *Anilidogalaktoseverbindung*, F. 203°; *Toluidogalaktoseverbindung*, F. 206°. Bei der versuchten Spaltung dieser Säuren nach E. FISCHER'S Angaben wurde nicht nur die Hydrazidogruppe, sondern zum Teil auch die benachbarte Anilidogruppe abgespalten.

Verhalten des Oxims, Hydrazons und Osazons der Dextrose zur Blausäure. Diese Verbb. verhalten sich vollkommen indifferent gegen Blausäure. Die Häufung der Hydroxyle verhindert hier eine Rk.

Kondensation von Aldol und Anilin (GUSTAV MÜNCH). Die durch Kondensation von Aldol und Anilin in äther. Leg. erhaltene Anilverb. $\text{CH}_3\text{CH.OH.CH}_2\text{CH.NC}_6\text{H}_5$, ist in gereinigtem Zustande ein rötlich gefärbtes Öl, welches allmählich in eine zähe, amorphe Masse übergeht und schließlich zu einem bräunlichen, durchsichtigen Glase erstarrt. Die Anlagerung von Blausäure in äther. Leg. ergibt ein dickes, grüngelbes Öl, das α -Phenylamido- γ -oxyvaleriansäurenitril, $\text{CH}_3\text{CH.OH.CH}_2\text{CHNH.C}_6\text{H}_5$. Die Verseifung desselben mit gasförmiger HCl in äther. Leg.

liefert das Laktone der α -Phenylamido- γ -oxyvaleriansäure, $\text{CH}_3\text{CH.CH}_2\text{CH.NHC}_6\text{H}_5$, F. 59°. Die entsprechende Säure wurde durch Behandlung des Laktone mit Natronlauge gewonnen. Die α -Phenylamido- γ -oxyvaleriansäure, $\text{CH}_3\text{CH.OH.CH}_2\text{CHNH.C}_6\text{H}_5$, schm. bei 143° unter Zers. COOH

Die Kondensation von Aldol und Phenylhydrazin ergibt ein rötlich gefärbtes Öl, welches bei der Behandlung mit Blausäure ein grünlisches, dickes Öl liefert, welches nicht zur Krystallisation zu bringen war. Die Verseifung dieses Nitrils mit wenig konz. HCl führt zu dem Laktone $\text{CH}_3\text{CH.CH}_2\text{CHNH.NHC}_6\text{H}_5$, welches beim langsamen Verdunsten aus Ä. in glänzenden Blättchen krystallisiert und bei 113° schm. Die Überführung in die Säure gelang bisher nicht. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 1281—96. 28/5. [10/5.] München. Lab. d. kgl. techn. Hochschule.) MEYER.

W. v. Miller u. J. Plöchl, *Über stereoisomere Anilverbindungen*. Die Existenz stereoisomerer Anilverb. ist, wie Vff. dargelegt haben (s. vorst. Ref.), an ziemlich subtile Bedingungen geknüpft, es ist daher leicht erklärlich, daß bisher trotz vielfacher Bemühungen raumisomere Formen in dieser Körperklasse nicht erhalten werden konnten. Nachdem das nunmehr beim Äthylidenanilin gelungen ist, dürfte die der Hantzsch'schen Theorie gegenüberstehende von V. MEYER, welche Stereoisomerie bei Anilverb. undenkbar erscheinen läßt, nicht mehr aufrecht zu erhalten sein. Bei der Einw. von Acetaldehyd auf Anilin entstehen, wie früher angegeben, in der Hauptsache zwei Körper, das einfache ölige Äthylidenanilin, welches Blausäure anlagert, und eine krystallisierte sekundäre Base, F. 126°, welche die Zus. eines doppelten Äthylidenanilins besitzt, keine Blausäure anlagert, und der ihrem ganzen Verhalten nach die Konstitutionsformel $\text{CH}_3\text{CH.CH}_2\text{CH.N.C}_6\text{H}_5\text{N.C}_6\text{H}_5$ zukommt (Ber. Dtsch. chem. Ges. 25. 2021).

Neben dieser von ECKSTEIN dargestellten Base entsteht, wie EIBNER jetzt gefunden hat, unter geeigneten Bedingungen noch eine dritte krystallisierte Base, F. 85—86°, die ebenfalls keine Blausäure anlagert, dieselbe Zus. und Molekulargröße hat, wie die Base vom F. 126°, sich ebenfalls als sekundär charakterisiert u. als stereochemisch isomer mit ihr aufgefaßt werden muß. Bringt man zu einer Leg. von 1 Mol. Anilin in W. 1 Mol. Acetaldehyd, verd. mit dem 20-fachen Volum W. und läßt 24 Stdn.

stehen, so scheidet sich ein mit Krystallen durchsetztes Öl ab, welches in A. gelöst wird. Es krystallisiert ein Gemisch der Basen vom F. 126° und 85°, welche mittels k. A. getrennt werden, in welchem die erstere fast unl. ist. Die neue Base krystallisiert aus Petroläther u. Ä. in dünnen, langen, seideglänzenden Nadeln, während die hochschmelzende Base dicke, kurze, rhomboedrische Krystalle bildet.

Das niedrig schmelzende Isomere geht unter bestimmten Bedingungen leicht in das höher schmelzende über. 1. Durch Erhitzen über den Schmelzpunkt (120—130°) im geschlossenen Rohr. Hierbei bildet sich zugleich desto mehr Chinaldin, je höher man die Temperatur hält. 2. Durch gelindes Erwärmen mit geringen Mengen Jod in ätherischer Leg. 3. Durch Einleiten von gasförmiger Salzsäure in die ätherische Leg. der Base. 4. Durch Benzoylierung nach SCHOTTEN-BAUMANN erhält man ein Gemisch der Benzoylverb. beider Basen, welche durch fraktionierte Krystallisation getrennt werden. Benzoylprodukt der höher schmelzenden Base F. 218°, der niedriger schmelzenden Base F. 186°. 5. Essigsäureanhydrid bildet in ätherischer Leg. in der Kälte neben einem amorphen, bernsteingelben Körper das Acetylderivat der hochschmelzenden Base F. 188°.

Außer in der vorstehend beschriebenen Weise gelingt die Darst. der neuen Base auch noch, wenn man statt freien Anilins dessen Salze anwendet, so bei der Kondensation von Acetaldehyd mit Anilinchlorhydrat, -acetat und -sulfat. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 1296—1304. 28/5. [10/5.] München. Lab. d. kgl. Techn. Hochsch.) MEYER.

A. Ladenburg, *Krystallform des weinsäuren β -Pipicolins*. Vf. hat (94. II. 385) irrtümlich die Krystallform des rechtsweinsäuren d - α -Pipicolins statt der des rechtsweinsäuren l - β -Pipicolins angegeben, das letztere krystallisiert nach H. TRAUBE rhombisch-hemiëdrisch ($a:b:c = 0,28801:1:0,30255$). (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 1409—10. 11/6. [23/5.]) FROMM.

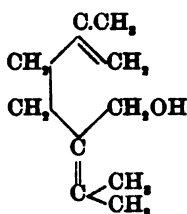
G. Bertrand, *Der Saft des Lackbaumes*. Durch Einschnitt in die Stammrinde verschiedener Spezies, die zur Gattung *Rhus* gehören, gewinnt man im südöstlichen Asien den Saft, den die Chinesen und Japanesen zur Herstellung des prachtvollen Firnis benutzen, mit dem sie ihre Möbel überziehen. Vf. hat aus Tonkin eine Quantität dieses Saftes erhalten und ihn zum Gegenstand der folgenden Unters. gemacht. Der Saft des Lackbaumes, der in seinem Ursprungslande *Son-mat-Dau* genannt wird, ähnelt einem dicken Rahm von hellblonder Farbe u. schwachem Geruch, der an Buttersäure erinnert, Lackmus rötend. In vollen, gut verschlossenen Flaschen hält sich der Saft lange, sobald er aber mit der Luft in Berührung kommt, oxydiert er sich außerordentlich schnell, bräunt sich und bedeckt sich in einigen Minuten mit einer widerstandsfähigen, intensiv schwarzen Haut. Das Licht hat auf diese Vorgänge keinen Einfluß, es ist aber auch nicht der Sauerstoff allein, sondern es handelt sich nach dem Vf. um eine diastatische Wirkung.

Man verteilt den Saft zur Trennung seiner Bestandteile in viel A. Die Diastase wird neben viel Gummi unl., während die anderen Stoffe in Leg. gehen. Vf. bezeichnet diese sog. Diastase als *Laccase*. Die alkoh. Leg. wird destilliert, aus dem Rückstande zieht Ä. dann das *Laccol* aus. Dasselbe stellte eine dicke ölige Fl. dar, die in W. unl., in A., Ä., Chlf., Bzl. etc. in allen Verhältnissen l. ist. Man muß es mit der größten Vorsicht behandeln, denn Spuren davon, selbst im dampfförmigem Zustande genügen, um auf der Körperoberfläche eine lebhaftere Rötung und andere eitründliche Erscheinungen hervorzurufen. In Berührung mit der Luft färbt sich das *Laccol* braunrot, wird klebrig und verharzt. Namentlich rasch geht die Oxydation vor sich, wenn man das *Laccol* in verd. Kali- oder Natronlauge l. Die Fl. erwärmt sich, wird grün, dann tintenschwarz, und man beobachtet eine starke O-Absorption. In alkoh. Leg. reduziert das *Laccol* augenblicklich Eisenchlorid. Alle Erscheinungen lassen das *Laccol* den mehratomigen Phenolen verwandt erscheinen.

Als Beweis dafür, daß es sich, wie schon oben angedeutet, um eine fermentative Wirkung handelt, führt Vf. folgenden Versuch an. Man fällt eine alkoh. Lsg. von Laccol zum Teil mit W., zum anderen Teil mit einer k. bereiteten wsa. Lsg. von Laccase. In beiden Fällen erhält man weiße Emulsionen, während sich aber die mit W. bereitete Emulsion ohne Veränderung hält, wird die Laccase haltende Fl. augenblicklich braun und dann schwarz, namentlich, wenn man mit Luft schüttelt. Mit einer gekochten Laccaselsg. erfolgt keine Färbung. Das Laccol oxydiert sich also bei An- und Abwesenheit des Fermentes. Bei Abwesenheit desselben giebt es aber nur eine harsige, lange klebrig bleibende Substanz, die in A. unl. ist, u. nicht die schwarze unl. Substanz, die für den Lack charakteristisch ist. (C. r. 118. 1215 bis 1218. [28/5.*])

SACHSSE.

Ph. Barbier und L. Bouveault, *Das Geraniol des Öles von Andropogon Schönanthus*. Die Vff. haben namentlich die Produkte der Oxydation untersucht. Bei dem ersten Vers. ließen sie das Geraniol in sd. Chromsäuregemisch tropfen, das in solcher Menge angewandt war, um O_{10} auf 1 Mol. A. zu entwickeln. Dabei wurde eine reichliche Entwicklung von CO_2 beobachtet, wobei zugleich Dimethylketon, $C_6H_{10}O$, mit übergang. Als weitere Oxydationsprodukte wurden flüchtige Säuren, Ameisensäure und Essigsäure, ohne Valeriansäure, und Terebinsäure, F. 174°, erhalten. Bei dem zweiten Versuche wurde so viel Chromsäuregemisch angewandt, um pro Molekül A. O_2 zu entwickeln. Unter diesen Bedingungen wurde erhalten: 1. *Geranial*, $C_{10}H_{16}O$, K. 113° unter 13 mm Druck, identisch mit dem Citridoraldehyd. 2. Ein *Methylheptenon*, $C_8H_{14}O$, K. 169—172°, von allen Eigenschaften des natürlichen Methylheptenons. Gleichzeitig entsteht p-Cymol, das aus der Einw. der verd. Schwefelsäure auf Geranial hervorgeht, wie Vff. durch einen besonderen Versuch fanden. 3. *Methylheptenoncarbonsäure*, $C_8H_{12}O.CO_2H$. Vff. haben das Geraniol auch mit Permanganat oxydiert. Unter diesen Umständen hat SEMMLER fast 1 Mol. Valeriansäure auf 1 Mol. oxydiertes Geraniol erhalten, während Vff. nur Essigsäure beobachteten.



Das Geraniol von Andropogon Schönanthus giebt also dieselben Produkte wie der Citridoraldehyd. Man muß daher annehmen, wie TIEMANN u. SEMMLER schon gethan, daß der Citridoraldehyd wirklich der Aldehyd des Geraniols von Andropogon Schönanthus ist. Das Geraniol hat die nebenstehende Formel und nicht die Formel, die ihm TIEMANN und SEMMLER gegeben haben. — Pelargoniumöl ist absolut verschieden von dem Öle von Andropogon Schönanthus.

Man kann daher dem A. des Öles von Andropogon nicht mehr den Namen Geraniol lassen, und Vff. schlagen den Namen *Lemonol* vor. Dem Citridoraldehyd würde dann die Bezeichnung *Lemonal* zu geben sein, womit auch an seinem Ursprung, Lemonöl oder indisches Grasöl (Andropogon citratus), erinnert wird. (C. r. 118. 1154—57. [21/5.*])

SACHSSE.

Gärungschemie und Bakteriologie.

A. Böchamp, *Gärung der Äpfelsäure*. Vf. hat die Äpfelsäure als reinen äpfel-sauren Kalk mit Kreide u. mit etwas gewaschenem Fleisch, das in der Lsg. verteilt wurde, gären lassen. Es entwickelte sich Wasserstoff und CO_2 , und schließlich hatte sich Essigsäure, Propionsäure und Buttersäure gebildet. Der weinsaure Kalk entwickelt unter denselben Bedingungen ebenfalls Wasserstoff u. CO_2 ; hemmt man die Gärung, solange noch eine große Menge des Tartrates unzerstört ist, so findet man,

dafs sich nur Essigsäure mit einer Spur Buttersäure gebildet hat. Die folgende Gleichung drückt diese Phase aus:



Bei einem anderen Vers., der 8 Monate gedauert hatte, war das ganze Tartrat verschwunden, u. es fanden sich neben 235 g krystallisiertem Na-Acetat 24 g Buttersäure Propionsäure. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] 11. 466. [27/4.*] 5/6.) SACHSSE.

W. Kruse, *Eine allgemein anwendbare Verbesserung des Plattenverfahrens.* Vi benutzt zum Ausstreichen des Untersuchungsmaterials auf der Gelatine-, bezw. Agarfläche nicht Platinösen, sondern im Dampfstrom sterilisierte Tuschpinsel. Die richtige Verteilung des Materials erreicht man dadurch, dafs man mehr oder weniger davon mit dem Pinsel aufnimmt oder dasselbe vorher mit sterilem W. oder Bouillon verdünnt. Auch bekommt man schon beliebige Verdünnungen, sobald man denselben Pinsel hintereinander auf verschiedene Platten ausstreicht. Vom Nährboden kann man in diesem Falle ganz dünne Schichten ausbreiten. (Centr.-Bl. für Bakter. u. Parasitenk. 15. 419—21. Hyg. Inst. Bonn.) PROSKAUER.

A. Neumann, *Zur Frage über die desinfizierende Wirkung der wasserlöslichen rohen Carbolsäure und des wasserlöslichen Holztees.* Die Versuche erstrecken sich auf das *Pixol Raptischevski*, das *Pix. pini solub. Hirschsohn* und *Acid. carbol. crud. solub. Hirschsohn*. Das Pixol erhält man durch Lösen von 3 Teilen gewöhnlichem Fichtenteer in 1 Teil grüner Seife auf dem Wasserbade und Hinzufügen von $\frac{3}{4}$ — $\frac{4}{5}$ des Volums 10%iger Ätzkalilauge. Die HIRSCHSOHN'schen Präparate werden durch Ätznatron u. Kolophonium gel. (93. I. 661. 750) Eine 1%ige Pixollag. verlangsamt das Wachstum der Cholera bacillen, eine 5%ige wirkt in länger als einer Stunde abtötend (also schwächer desinfizierend als Kalk, Carbolseifenlagg. etc. D. Ref.). Eine 1%ige Lag. des HIRSCHSOHN'schen Teerpräparates tötet die Cholera vibrionen in 1 Min.; verdünntere Lagg. brauchen dazu eine längere Einwirkungsdauer. Die HIRSCHSOHN'sche Carbol lag. gleicht in ihrer Wirkung auf Cholera bacillen dem Creolin und übertrifft diejenige der reinen Carbolsäure lag.

Typhusbacillen werden von einer 5%igen Pixollag. erst in mehr als einer Stunde getötet; eine 1%ige Lag. verlangsamt nicht einmal ihr Wachstum, während eine 1%ige Lag. des HIRSCHSOHN'schen Präparates nach 1 Stunde desinfizierend wirkt. — *Staphyloc. pyog. aureus* wird von einer 5%igen Pixollag. gar nicht beeinflusst und von den gleichstarken Lagg. des Teerpräparates erst nach zwei Tagen vernichtet; die Carbolsäure lag. thut dies in einer 1%igen Lag. nach einer Stunde.

Das HIRSCHSOHN'sche Teerpräparat ist demnach dem Pixol RAPTSCHESKI vorzuziehen, steht aber dem aus der rohen Carbolsäure gewonnenen u. dem Creolin nach. Milzbrandsporen werden von allen drei Präparaten selbst nach tagelanger Einw. kaum beeinflusst. (Mar. med. 1894; Pharm. Z. f. Rußland 33. 326—27. Bakter. Lab. Marinehosp. Kronstadt.) PROSKAUER.

A. Zinno, *Beitrag zur Kenntnis der Biochemie der Bakterien, mit besonderer Berücksichtigung der Differentialdiagnose verschiedener ähnlicher Mikroorganismen.* Fügt man zu Kulturen von *Bakterium coli commune* in 2%iger Peptonlag. einige Tropfen Sodalag. und sodann einer frisch bereiteten Nitroprussidnatriumlag. hinzu, so färbt sich die Bouillon intensiv rot. Läßt man die so erhaltene Fl. stehen, dann beobachtet man einen Übergang ins Gelbe. Bei Essigsäurezusatz tritt eine smaragdgrüne Farbe auf, welche allmählich ins Blaue übergeht; bei NH_4 -Zusatz bleibt die Rk. aus (SALKOWSKI'sche Rk. auf Kreatinin).

Diese Rkk. gaben Kulturen von *Bakterium coli commune* verschiedener Provenienz, während sie bei Typhusbacillen ganz ausblieben. Dieselbe Rk. trat auch in der Kulturfähigkeit von Cholera- und Metchnikoffvibrionen ein, während diejenigen von DENEKE

und FINKLER sie nicht gaben. Dafs es sich thatsächlich um Kreatinin handelt, wurde durch die Darst. der Kreatininzinkchloridverb. nachgewiesen. Es scheint daher diese Rk. zur Diagnose einzelner ähnlicher Arten brauchbar zu sein. (Ls rif. med. 1893. 218; Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. 15. 428.) PROSKAUER.

M. Lang und Ed. v. Freudenreich, *Über Oidium lactis*. Dieser Pilz gedeiht am besten auf leicht sauren Nährböden; bei 60° wird er nach 5—10 Minuten getötet. Er hat keine pathogenen Eigenschaften, spaltet aber Milch-, Trauben- u. Malzrucker unter Bildung von A. und zers. Eiweilstoffe, namentlich das Casein. (Landw. Jahrb. Schweiz.; Milch-Ztg. 23. 219—20.) PROSKAUER.

K. B. Lehmann, *Über die Sauerteiggärung und die Beziehungen des Bacillus levans zum Bacillus coli communis*. Während die Theorie der Weissbrotbereitung mit Hilfe von Hefe schon aufgeklärt zu sein scheint, ist die Schwarzbrotbereitung (Sauerteiggärung) noch in vieler Beziehung unklar. Das weifs man von letzterer, dafs der Sauerteig, sowohl Hefe, als Spaltpilze enthält; aber es ist streitig, ob die Bakterien oder die Hefe oder beide bei der Sauerteiggärung mafgebende Faktoren sind. Auf Veranlassung des Vfs. hat WOLFFIN diese Frage bearbeitet. Plattenkulturen, welche mit Sauerteig angelegt waren, lieferten eine noch wenig studierte Hefeart (*Sacchar. minor*), daneben vereinzelte Bakterienkolonien, welche sich bei Verwendung von Agarplatten reichlicher entwickelten, als die Hefen. Die Bakterienart, welche besonders zahlreich auftrat, nennt Vf. *Bacillus levans*. Derselbe wächst auf Gelatine als weifsliche, saftige Auflagerung, verflüssigt jene nicht, ist fakultativ anaërob und erzeugt in zuckerhaltigen Nährmedien Gasbildung (ein Drittel aus H₂, zwei Drittel aus CO₂, bestehend), neben org. Säuren. Mehlbrei wird in gleicher Weise vom *Bacillus levans* in Gärung versetzt. Zugleich mit Hefe auf Mehlteig gebrachte Bacillen erzeugen nur CO₂, kein H₂. *Bacillus levans* genügt schon als Reinkultur, um eine intensive Teiggärung hervorzurufen; das aus solchem Teige erhaltene Brot war wohlschmeckend.

In mancher Beziehung besitzt der *Bacillus levans* mit dem *Bacillus coli communis* in morphologischer Beziehung Übereinstimmung; er koaguliert aber nicht die Milch und produziert H₂ und CO₂ in anderem Verhältnisse, wie das *Bact. coli* (1/3 H₂ und 1/3 CO₂). Vf. zählt den *Bacillus levans* zu den Coliarten; er ist schwach pathogen. Derselbe glaubt, dafs diese Ergebnisse zur Vorsicht mahnen, nicht aus jedem im W. gefundenen coliartigen Organismus eine Verunreinigung des betr. W. mit Fäkalien abzuleiten. Im Mehle findet sich der *Bacillus levans* spärlich vor. (Centr.-Bl. für Bakter. u. Parasitenk. 15. 350—54. [3/2.]* Physik. med. Ges. Würzburg.) PROSKAUER.

Prozorowski, *Über die Wirkung von Kaffee und von einigen Kaffeesurrogaten auf pathogene Mikroorganismen*. Vf. untersuchte den echten Ceylonkaffee und zwei Surrogate — Eichel- u. Roggenkaffee — auf ihre baktericiden Eigenschaften, wozu Cholera-, Typhus- u. Milzbrandbacillen verwendet wurden. Nach den Verss. besitzt der Ceylonkaffee zwar schwache, aber immerhin merkbare antiseptische Eigenschaften; die Wirkung der Surrogate ist geringer, wobei Eichelkaffee höher zu schätzen ist, als Roggenkaffee. Die antibakteriellen Substanzen bilden sich beim Rösten des Kaffees, zum Teil gehört dazu die Kaffeegebersäure. Nur durch die Ggw. des letzteren erklären sich die beobachteten Wirkungen der Dekokte von rohem Kaffee. Das gleiche gilt bezüglich der Röstprodukte des Eichel- und Roggenkaffees; die saure Rk. der betreffenden Dekokte wirkt ebenfalls wachstumshemmend. Was Dekokte wirken stärker, als solche, in denen das W. durch ein für die Entw. der Mikroben günstigeres Medium ersetzt ist. Reines Kaffeedekokt von der im täglichen Leben üblichen Stärke tötet die Bacillen der Cholera in 3, des Typhus in 24 Stunden u. des Milzbrandes in 9 Tagen. (Wratsch 1893. Nr. 18; Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. 15. 398—99.) PROSK.

Bl. Metchnikoff, *Untersuchungen über die Cholera und die Vibrionen*. III. *Über die künstliche Veränderung des Choleravibrio*. Im ersten Teile dieser

kritischen Zusammenstellung der neuesten Arbeiten über die Cholera berichtet **Verfasser** über die bereits im OBL. veröffentlichten Arbeiten von **LAZARUS**, **PFEIFFER**, **IAKFF** u. a., welche sich vorzugsweise auf die Immunisierung gegen den *Cholera-bacillus* beziehen. Der zweite Teil behandelt die von verschiedenen Seiten im W. u. in Dejektionen gefundenen Vibrionen, die zum Teil wie die *Cholera-vibrionen* tierpathogen sind und die sog. *Cholera-rotrk.* geben. Alle Vibrionen, welche diese beiden Eigenschaften nicht besitzen, sind von vornherein keine *Cholera-bacillen*. Ferner sind diejenigen auszuschalten, welche im Dunkeln leuchten, was der *Cholera-bacillus* nicht thut. Durch ihr Wachstum auf Gelatine und durch das Verf. von **PFEIFFER** und **IAKFF** (94. I. 1084) ist eine Verwechslung der echten *Cholera-vibrionen* von anderen unmöglich gemacht. (Ann. Inst. Pasteur 8. 259—74.) **PROSKAUER.**

F. F. Westbrook, *Beitrag zur Kenntnis der Toxine der Cholera*. Die Substanzen, welche die *Cholera-vibrionen* auf verschiedenem Nährböden bilden, haben nicht die gleichen chem. Eigenschaften. Auf Alkalialbuminaten erzeugen sie eine Deuteroalbuminose, Spuren von Protoalbuminose und verschiedene Mengen eines Protein-stoffes, wahrscheinlich eines Alkalialbuminates. In Eiern entsteht ein Gemenge von Protein-stoffen, welches sich nicht trennen läßt. Aus dem Peritonealexsudat der durch intraperitoneale Injektion getöteten Meerschweinchen gelang es, eine Substanz zu isolieren, welche die Xanthoproteinrk. giebt; es wurde darin weder eine Deutero-, noch Protoalbuminose gefunden. Auf dem **USCHINSKY**'schen Nährboden, der neben den Phosphaten des Na, $MgSO_4$, CaCl, und NaCl Ammoniumlactat und Natrium-asparaginat enthält, wurde eine Substanz erzeugt, welche nur schwache Xanthoproteinreaktion gab, aber keine Biuretreaktion. Alle diese Stoffe verhalten sich in ihren chem. und physiolog. Eigenschaften verschieden. Sie wirken auf Tiere tödlich oder bringen in kleinen Mengen Tieren eine merkliche Immunität gegen die lebenden Vibrionen bei.

Will man aber annehmen, daß das Toxin, welches der *Cholera-bacillus* produziert, auf den verschiedenen Nährmedien doch das gleiche sei, so muß man die bisherigen Verm. so deuten, daß diejenigen Substanzen, welche dem Toxin bei seiner Darst. anhaften, die Eigenschaften des letzteren zu modifizieren vermögen. Aus dem eiweißfreien Nährmedium gewinnt man das Toxin reiner, als aus eiweißhaltigem; die Vers., welche mit ersterem angestellt wurden, gaben ein Gift, welches sich weder den Albumen, noch Peptonen, noch Globulinen, noch Alkaloiden zuzählen läßt. Man muß daher **DUCLAUX** beistimmen, nach dessen Ansicht die Bakteriengifte wichtige chem. Verb. noch unbekannter Art sind. (Ann. Inst. Pasteur 8. 319—37. Cambridge. PASTEUR'Sches Inst. Paris.) **PROSKAUER.**

Mandelstamm, *Über die Cholera und die Lebensfähigkeit der Cholera-vibrionen u. Wasser*. Zu ihrer Existenz erfordern die *Cholera-bacillen* eine bestimmte Menge Nährstoffe u. gehen daher im dest. W. schon im Laufe eines Tages zu Grunde. Im sterilisierten W. können sie sich bei Zimmertemperatur stark vermehren, halten sich darin lange Zeit, gehen aber bei einer Temperatur von 2—3° im Lauf einiger Tage unter. In gewöhnlichem, ungekochtem W. können sich die *Cholera-vibrionen* nur wenige Tage erhalten, sowohl bei Zimmertemperatur, als auch bei 2—3°. Die chem. Beschaffenheit des Wasser ist auf die Lebensfähigkeit der Bacillen ohne Einfluß. Vi nimmt als Grund für dieses kurze Leben der *Cholera-bacillen* den „Kampf ums Dasein“, in Ermangelung einer besseren Erklärung, an; unter den Saprophyten seien aber auch solche, die auf die *Cholera-bacillen* ohne Einfluß sind. (Diss. Jurjew 1894; Pharm. Z. f. Rußland 33. 327—28. Lab. v. Prof. KÖRBER.) **PROSKAUER.**

Karl Kresling, *Zur Biologie und Chemie des Tuberkel- und des Rotz-bacillus*. (Vorläufige Mitteilung.) Es sollte festgestellt werden, ob eine Nährslg., in welcher die Stoffwechselprodukte der genannten Mikroorganismen angehäuft sind, im stande

ist, einen schädigenden Einfluss entweder auf die Virulenz oder auf das Wachstum derselben auszuüben.

I. Der Rotsbacillus wächst in Fleischpepton-Glycerinbouillon nur eine begrenzte Zeit lang und stirbt darauf ab. Dieses Absterben wird nicht durch Erschöpfung der Nährbouillon an Nährmaterial bedingt, sondern durch andere Faktoren. Sterilisiert man eine Bouillonkultur, in der die Rotsbacillen bald absterben, durch Erhitzen und filtriert sie durch Chamberlandkerzen, so wachsen die Bacillen auf dem Filtrate ebenso üppig, wie in der jungfräulichen Nährlsg. Diese Prozedur lässt sich 15-mal wiederholen, ohne daß der Nährboden erschöpft wird. (Wahrscheinlich wird durch das Erhitzen ein großer Teil des Giftes zerstört, bezw. beim Filtrieren von der Chamberlandkerze zurückgehalten, wie dies von vielen Seiten bei anderen Bakteriengiften konstatiert ist. D. Bef.) Es ist dabei gleichgültig, ob man eine frische Kartoffelkultur oder eine vor dem Sterilisieren entnommene Probe derselben Bouillonkultur zum Impfen des Filtrates benutzt. Hieraus schließt Vf., daß die Stoffwechselprodd. des Rotsbacillus in Fleischpepton-Glycerinbouillon für ihn selbst kein Gift sind. Züchtet man den Bacillus in beschriebener Weise in den Filtraten seiner Kulturflüssigkeit, so steigt die Giftigkeit derselben etwa bis zur fünften Generation. Ist der Nährboden durch Bessien an Nährstoffen völlig erschöpft, so gehen nach dem Eindampfen der Fl. im Vakuum aus dem hierbei bleibenden Rückstande Substanzen in Ätheralkohol über, welche mit Phosphormolybdänsäure, $PtCl_4$ und Pikrinsäure etc. krystallinische Verbb. bilden und, subkutan kleinen Tieren injiziert, ähnliche Giftwirkungen, wie das Mallein, hervorrufen.

II. Der Tuberkelbacillus wächst am besten auf einer neutralen Fleischbouillon mit 0,5% NaCl, 1% Pepton u. 5% Glycerin. Über 3% Peptongehalt verschlechtert das Wachstum, bei 8–10% hört dasselbe ganz auf. In einer 0,1% NaCl enthaltenden Fl. vermag der Tuberkelbacillus nicht zu wachsen; bei einem Glycerinzusatz von 3–10% zu dieser Lsg. erfolgt eine nur geringe Entwicklung. Sterilisiert man eine üppig gediehene Tuberkelkultur und filtriert sie, so kann man die Fl. noch zum zweiten Male mit Erfolg impfen; eine dritte Impfung versagt, wenn man nicht von neuem Pepton zusetzt. Schüttelt man eine Tuberkelkultur, so daß die Bacillen in der Fl. untersinken, so bleiben an der Oberfläche noch so viel Keime zurück, daß das Wachstum von neuem beginnt. Auf diese Weise kann man die Nährflüssigkeit 3–4 Monate als Kultur benutzen. Hieraus geht hervor, daß die Stoffwechselprodd. des Tuberkelbacillus für ihn selbst kein Gift sind. Durch Erschöpfung des Nährsubstrates lässt sich ein Tuberkulin herstellen, welches, im Vakuum eingedampft, an Ätheralkohol eine Substanz abgibt, die mit Alkaloidreagenzien krystallinische Verbb. eingeht. Phosphormolybdänsäure fällt die Substanz in nicht zu konz. Lsgg. in gelben Würfeln; wird der Nd. mit $Ba(HO)_2$ zerlegt und letzteres durch CO_2 entfernt, so gewinnt man eine Substanz, welche temperaturerhöhend wirkt. (Pharm. Z. f. Russland 33. 291–94. Kais. Inst. f. Experim. Med. Petersburg.) PROSKAUER.

Analytische Chemie.

H. Behrens, *Über die mikrochemische Prüfung des Chinins*. Hinsichtlich der Frage, ob das Mikroskop mit Erfolg zur qualitativen Analyse organischer Verbb. verwendet werden könnte, zeigten die Verss. im Vergleich zu den Rkkt. der anorganischen Verbb. im allgemeinen eine geringere Empfindlichkeit, zu gleicher Zeit aber einen bedeutenden Gewinn an Zeit u. Material. Nur selten sind Operationen nötig, durch welche die Substanz zur weiteren Unters. untanglich wird. Hinsichtlich der Chinalkaloide: Chinin, Chinidin, Cinchonin und Cinchonidin wurden in dieser Beziehung eine Reihe von Unterss. durchgeführt.

I. Charakteristische Verbindungen. 1. Chinin kann leicht als Sulfat isoliert und erkannt werden. Normales Sulfat ist l. in 780 Teilen W., krystallisiert beim Abkühlen der h. wss. Lsg. in langen, im allgemeinen ziemlich spitzigen Nadeln von positiver Doppelbrechung u. Auslöschung parallel der Axe. Zusatz von Schwefelsäure bewirkt Umbildung in Disulfat (l. in 11 Tln. W.).

In zweifelhaften Fällen löst man ein wenig Chinin in verd. Schwefelsäure, fügt KJ und KNO_3 zur Überführung in das amorphe Perjodid hinzu, überzeugt sich, daß mittels A. (1 Tropfen) kein Nd. von dichroitischen Flittern entsteht, läßt verdunsten und erhält eine braune Schicht. Giebt man auf einen durchsichtigen Punkt der letzteren einen Tropfen einer Lsg. von 10 Tln. W., 4 Tln. A. und 1 Tl. Essigsäure, so entstehen bei Ggw. einer minimalen Menge von Chinin sofort violette Flecken und hierauf schöne Rosetten und Rhomben (30–300 μ) derselben Farbe (hellgrün, metallisch im reflektierten Licht). Die Krystalle sind dichroitisch. Beim Drehen des Zerlegungsprismas werden die dünnsten Flitter abwechselnd hell und violett bräunlich, die dickeren grau und schwarz.

Mit Chinidin, Cinchonin und Cinchonidin trübt sich die Fl., man erhält aber keine ähnlichen dichroitischen Flitter.

Überschuß an NH_3 oder NaHCO_3 bewirkt in einer Chininsulfatlsg. beim Erwärmen Nd. des Chinins in kleinen krystallinischen Körnern, welche beim Erhitzen in sum Sd. in kleine Tropfen übergehen.

2. Chinidin ist ll. in verd. H_2SO_4 . Nach Zusatz von NaHCO_3 bilden sich beim schwachen Erhitzen farbl. Rhomben von Chinidin (60–100 μ), aus kleineren Rhomben zusammengesetzt, daher schuppige Flächen und eingekerbte Umrisse; Winkel im Mittel 64° ; positiv in der Richtung der langen Diagonale, Auslöschung zwischen dem Nicol'schen Prisma mit dieser Richtung zusammenfallend. Die Gegenwart von Cinchonidin beeinflusst kaum die Krystallisation, dagegen hemmen dieselbe Chinin und Cinchonin.

Jodkalium bewirkt in neutraler Chinidinlsg. milchige Trübung, dann Ausscheidung von hellen, farbl., stark lichtbrechenden Krystallen des Jodhydrats (l. in 1250 Tln. W.; gleicht dem Kaliumbitartrat hinsichtlich der Krystallisation und der Fähigkeit, übersättigte Lsgg. zu bilden). Durch Reiben des Objektträgers scheiden die übersättigten Lsgg. Krystalle von veränderlicher Form (dreieitig, tetraëderähnlich; hexagonal; rektanguläre Prismen; Rhomben mit Winkel von 50°) aus, welche alle auf eine Kombination eines rhombischen Prismas mit einer hemiëdrischen Pyramide zurückgeführt werden können. Die Auslöschung der Sechsecke fällt mit der längsten Diagonale, jene der Rhomben mit den langen Kanten zusammen, in welchen Richtungen die Krystalle positiv sind. Die Rk. erfordert mindestens $\frac{1}{2}$ Sde., wird durch Cinchonin u. Cinchonidin verzögert u. kann durch Chinin verhindert werden.

Ferrocyankalium bewirkt einen ähnlichen Nd. als Jodkalium, u. ist das Chinin gewöhnlich schon nach 5 Min. vollständig gefällt. — Das Oxalat, Tartrat u. Bitartrat des Chinidins sind viel löslicher, als die analogen Verbb. des Chinins.

3. Cinchonin (ll. in H_2SO_4 , Oxalsäure, Weinsäure) wird mittels NH_3 amorph, mittels NaHCO_3 in sehr schönen Krystallen (trübe Sphäroide von 50–70 μ , beim Erwärmen Prismen und längliche Sechsecke von 20–50 μ , beim wiederholten Erwärmen vollkommen ausgebildete Prismen von 200 μ Länge und 100 μ Dicke, lebhaften Polarisationsfarben und einer Auslöschung parallel den Prismenkanten; spitzer Winkel der hexagonalen Flitter = 110°) gefällt.

Chinin und Chinidin scheiden sich vor dem Cinchonin aus und können die Beobachtung der Cinchoninkrystalle erschweren. Aus einer Lsg. eines Gemenges von Cinchonin und Cinchonidin werden durch NaHCO_3 (kleine Menge) beim vorsichtigen Erwärmen Cinchonin zuerst, dann gemischte Krystalle und schließlich reines Cinchonidin gefällt.

4. Cinchonidin (ll. in verd. H_2SO_4 , weniger ll. in Oxalsäure; Tartrat kaum l. in W., unl. in Seignettesalzlsg.) scheidet sich aus den Legg. mittels $NaHCO_3$ oder NH_3 -Überschuß in charakteristischen Krystallen (dünne Stäbchen von 40–60 μ , charakteristisch an einer Seite gespalten u. verzweigt, oft ausgefaserten Bündeln oder auch einem Fächer ähnlich) aus und läßt sich auch bei Ggw. einer großen Cinchoninmenge leicht nachweisen, da ein großer Teil des Cinchonidins mit allen obigen Eigenschaften erst nach dem Cinchonin auskrystallisiert. Die Ggw. von Chinin kann dagegen ein ernsthaftes Hindernis verursachen.

II. Trennung u. Nachweis der beschriebenen Alkaloide in unreinem Chininsulfat. Dieser Abschnitt behandelt 1. die Krystallisation des Chininbisulfats, wobei die anderen Alkaloide sich in der Mutterlauge anhäufen. — 2. Die Krystallisation von normalem Chininsulfat aus der Mutterlauge. — 3. Zweite Krystallisation des normalen Sulfats aus der Mutterlauge durch Verdunsten derselben über H_2SO_4 bei gewöhnlicher Temperatur und Ausziehen der Sulfate des Chinidins, Cinchonins und Cinchonidins mit einigen Tropfen k. W. aus dem Rückstand. — 4. Summarischer Nachweis der Verunreinigungen unter Vernachlässigung eines Gehaltes an Chinidin u. Cinchonidin unter 1%: Die letzte Mutterlauge von 0,1 g Chininsalz wird mittels NH_3 -Überschuß gefällt, dann schwach erwärmt. Nach 1 oder 2 Min. krystallisieren Chinidin und Cinchonidin in Rhomben, resp. verzweigten Nadeln aus, u. schlägt sich ein Rest von Chinin krystallinisch nieder. Bei Anwesenheit von Cinchonin besteht der Rückstand aus amorphen Flocken.

Zum summarischen Nachweis des Cinchonins (2% notwendig) setzt man $NaHCO_3$ zu, wobei zuerst Chinidin, dann Cinchonin und schließlich Cinchonidin auskrystallisieren.

5. Fraktionierte Fällung: Man fällt in neutraler Lsg. (freie Mineralsäuren mittels Kaliumacetat entfernt) zunächst das Chinidin am besten mit Jodkalium. Dann behandelt man zur fraktionierten Fällung mit $NaHCO_3$, erwärmt auf 40°, worauf sich rektanguläre Stäbchen von Cinchonin ausscheiden. Eventuell auskrystallisiertes Cinchonidin wird durch Kochen mit W. gelöst und nach Entfernung des Cinchonins mittels $NaHCO_3$ ausgefällt. Bei Anwesenheit von viel Cinchonin muß die Fällung zur vollständigen Trennung ein drittes Mal geschehen.

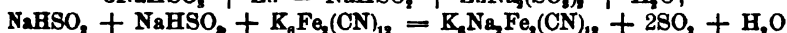
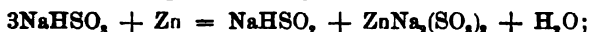
6. Fällung oxalsaurer u. weinsaurer Salze: Bei genauer Prüfung muß man den Rest des Chinins mittels eines Überschusses von Kaliumoxalat aus der Mutterlauge der ersten Krystallisation des normalen Chininsulfats (s. o. 2) fällen. Nach wenigstens 10 Min. wird Chinidin mittels KJ ausgeschieden, dann mit einem Überschuss von Natriumcarbonat verdampft, aus dem Rückstand mit k. W. die meisten alkal. Salze ausgezogen und dann zur fraktionierten Fällung des Cinchonins und Cinchonidins geschritten.

Die Fällung des Chininoxalats (Nadeln) ist rascher als jene des Tartrats. (Rec. d. trav. chim. d. Pays-Bas 13. 1–12. [Jan.] Delft.) WACHTER.

E. H. Ekker, *Über die Bestimmung von Natriumhydrosulfit*. Die volumetrische Bestimmung der Hydrosulfite mittels einer Lsg. eines färbenden Körpers hat den Nachteil, nur empirische Resultate zu geben. Die indirekte Bestimmung, welche sich auf die oxydierende Eigenschaft einer Jodlsg. gründet, scheint Vf. für den Gebrauch in der Technik zu hemmend zu sein, da in der Industrie meistens konz. Legg. bestimmt werden müssen.

Die den genannten u. a. Bestimmungsmethoden eigentümlichen Schwierigkeiten werden vermieden, wenn man als titrierte Fl. eine Lsg. eines unorganischen Körpers anwendet, der sich bei Ggw. von Hydrosulfit nach einer bekannten Gleichung zers., ohne daß das Salz $NaHSO_3$ eine Zwischenreaktion bewirkt. Diese Eigenschaft besitzt das Ferricyankalium, welches nicht durch Natriumdisulfit angegriffen wird. Die

Zugabe einer minimalen Menge von Zinkpulver zur Mischung der Lsg. von Ferricyankalium u. Natriumdisulfit, welche durch einige Tropfen Eisenoxydsalzlsg. blau gefärbt ist, bewirkt vollständige Entfärbung der Fl. nach den Gleichungen:



oder nach BERNTHSEN:



Als Gesamtgleichung (I.) ergibt sich hieraus:



Dafs die Reduktion des Ferricyankaliums nicht durch den Wasserstoff im status nascentis bewirkt wird, welcher bei der Rk. des Zinks auf schweflige Säure entsteht, wurde durch besondere Verss. festgestellt.

Ein Molekulargewicht von Ferricyankalium (657,7) oxydiert die einem Atomgewicht Zink (65) äquivalente Menge von Natriumhydrosulfit. Da diese Menge nach der Gleichung (II.):



173,8 ist, so folgt, dafs 657,7 g Ferricyankalium 173,8 g Natriumhydrosulfit in Natriumdisulfit überführen.

Außerdem beobachtet man den Einfluß der Konzentration der Lsg. u. der Zeit, während welcher das Zink auf diese Fl. wirkt.

Hinsichtlich der Konzentration wurden die besten Resultate mit einer Disulfitlsg. erhalten, welche ca. 25% NaHSO_3 enthielt.

Hinsichtlich der Zeitdauer beobachtete Vf. mit dem Wachsen derselben eine Abnahme der Hydrosulfitmenge, wahrscheinlich infolge einer Zers. nach der Gleichung:



Nach den Verss. ergibt sich die Nützlichkeit des Ferricyankaliums zur Bestimmung von in der Industrie, z. B. in der Färberei, angewandten Hydrosulfitlsgg. Die Bestimmungsmethode scheint zur Kontrolle der Stabilität von Hydrosulfitlsgg. verschiedener Konzentration und Temperatur und ferner zur Beantwortung der Frage anwendbar zu sein, ob der elektrische Strom sich vorteilhaft zur Bildung (Fabrikation) der Hydrosulfite verwenden läßt.

Der vom Vf. verwendete Titrierapparat besteht aus einem Erlenmeyerkolben mit vierfach durchbohrtem Stopfen. Zwei Bohrungen dienen zum Durchleiten von Stickstoff, welcher vor seinem Eintritt und nach seinem Austritt Kölbchen mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ -Lsg. paasiert. In die dritte Durchbohrung mündet eine Bürette für $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_{12}$ -Lsg. In der vierten Bohrung befindet sich eine Glasröhre mit Glashähnen zur Zugabe von NaHSO_3 oder $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ (25 ccm mittels Pipette). Ein Stöpselglas (Präparatenglas mit einmal durchbohrtem Stopfen und Glasröhre in der Bohrung) diente zur Einw. von Zink auf eine bekannte Menge des Disulfits NaHSO_3 (33,9%) unter Köhlen mit W. und Schütteln. 25 ccm der nach einer bestimmten Zeit erhaltenen Fl. wurden dann im obigen Apparat titriert, der Rest der Fl. abfiltriert, gemessen und das Zink nach dem Waschen und Trocknen gewogen. Als Indikator verwendete Vf. Phenolphthalein, welches nach LUNGE durch NaHSO_3 seine Farbe nicht verändert, durch freie schweflige Säure aber gerötet wird.

Die einzelnen Operationen werden vom Vf. genau beschrieben, u. die Resultate tabellarisch wiedergegeben. (Rec. d. trav. chim. d. Pays-Bas 13. 36—45. [Januar.] Ensché. Chem. Lab. de l'école textile.)

WACHTER.

W. Windisch, Ein Verfahren zur titrimetrischen Bestimmung der Schwefelsäure. Das Verf. schlägt folgenden Gang ein: SO_2 wird mit titrierter BaCl_2 -Lsg. ausgefällt, das überschüssige BaCl_2 mit titrierter K_2CrO_4 -Lsg. zersetzt und das überschüssige Chromat titrimetrisch mit As_2O_3 -Lsg. zurückgemessen. Von As_2O_3 wurde bisher in saurer Lsg. in der Maßanalyse kein Gebrauch gemacht, weil man annahm, daß dieselbe nur in alkal. Lsg. vollständig oxydiert werde. As_2O_3 wird jedoch in saurer Lsg. von CrO_2 glatt oxydiert im Sinne der Gleichung:



Zu dem Verf. sind folgende $\frac{1}{10}$ N.-Lsgg. nötig: 1. $\frac{1}{10}$ N.- BaCl_2 -Lsg. mit 24,386 g $\text{BaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ im Liter. — 2. $\frac{1}{10}$ N.- K_2CrO_4 -Lsg. mit 19,451 g K_2CrO_4 im Liter. — 3. $\frac{1}{10}$ N.- As_2O_3 -Lsg. mit 4,95 g As_2O_3 im Liter. — 4. $\frac{1}{10}$ N.-J-Lsg. mit 12,7 g J im Liter. Bei der Bestimmung von SO_2 arbeitet man zweckmäßig mit $\frac{1}{100}$ N.-Lsgg., die man durch Verd. der $\frac{1}{10}$ N.-Lsgg. herstellt.

A. SO_2 in Wasser. 100 ccm — bei SO_2 armen WW. werden mehrere 100 ccm unter Zusatz einiger Tropfen HCl auf 100 ccm eingengt — werden in einem Becherglase mit ganz wenig HCl angesäuert, zum Sd. erhitzt, mit NH_3 wieder neutralisiert oder ganz schwach alkal. gemacht, mit 50 ccm $\frac{1}{10}$ N.- BaCl_2 -Lsg. gekocht und gleich hinterher mit 50 ccm $\frac{1}{100}$ N.- K_2CrO_4 -Lsg. versetzt, noch 1—2 Min. gekocht, sodann mit dem Nd. quantitativ in einen 300 ccm-Kolben gebracht, auf Zimmertemperatur abgekühlt u. bei dieser Temperatur mit W. auf 300 ccm aufgefüllt, durchgeschüttelt u. in ein trockenes Gefäß filtriert. 100 ccm Filtrat versetzt man darauf mit 50 ccm $\frac{1}{100}$ N.- As_2O_3 -Lsg. und 5 ccm 20%ig. H_2SO_4 , schüttelt gut durch und läßt bis zur völligen Entfärbung stehen, was höchstens 2—3 Min. dauert. Bei sehr SO_2 -reichen Wässern fügt man zweckmäßig noch weitere 50 ccm $\frac{1}{100}$ N.- As_2O_3 -Lsg. hinzu, darauf etwas Stärkelsg. und 100 ccm gesättigter NaHCO_3 -Lsg. u. titriert mit $\frac{1}{100}$ N.-J-Lsg. bis zur Blaufärbung. — Ist T_1 der Titer zwischen J u. As_2O_3 , T_2 der Titer zwischen As_2O_3 und K_2CrO_4 , u. J die Zahl der verbrauchten Kubikzentimeter J-Lsg. bei Verwendung von $\frac{1}{100}$ N.-Lsgg., so ist:

$$x = \frac{12(T_1 - J)}{T_1 - T_2} = \text{g } \text{SO}_2 \text{ in 100 ccm W.}$$

Vergleiche mit der Gewichtsanalyse ergaben bei Wässern beste Übereinstimmung. N_2O muß durch längeres Sd. mit HCl vorher vertrieben werden; Nitrate stören nicht. Fe entfernt man durch Lüften des W. oder mit NH_3 (auch nach vorgängiger Oxydation mit HNO_3 oder KClO_3 u. HCl bei Ggw. von viel organischem nicht immer vollständig möglich. D. Ref.). P_2O_5 wird mit FeCl_3 ausgefällt und der Überschuss mit NH_3 entfernt. Carbonate werden durch Aufkochen mit HCl zers. Organische Stoffe stören, da die Rk. in der Kälte verläuft, nicht. — B. SO_2 in Sulfaten und in Gipssteinen. Verf. wie oben, event. nach Überführung der unl. Sulfate in Na_2SO_4 durch Schmelzen mit Na_2CO_3 . Titrimetrisch 0,3—0,6% SO_2 zu wenig gefunden. (Wechschr. Brauerei 11. 607—9. Berlin-N. Vereins-Lab.; Sep. v. Vf.) HEFELMANN.

A. C. Huyse, Kalorimetrische Schwefelwasserstoffbestimmung. Die bekannte H_2S -Rk. mit p-Amidodimethylanilin und FeCl_3 , welche auf Bildung von Methylblau beruht, gestattet hinreichend genaue quantitative Bestimmung der H_2S auf kolorimetrischem Wege. Vf. nimmt auf 50 ccm H_2S -Lösung 1 ccm 30%ige HCl , 4 Tropfen 2%ige Salzs. p-Amido-di-methylanilin-Lsg. und 5 Tropfen 0,5%ige FeCl_3 -Lsg. Die Grenzwerte, zwischen welchen das Verf. brauchbar ist, sind 0,48 mg H_2S und 0,01 mg H_2S in 100 ccm W. Die Methode eignet sich also vorzugsweise zur Bestimmung minimaler Quantitäten, z. B. in natürl. Wässern. (Nederl. Tydschr. Pharm. 6. 167—71. Leiden. Pharmaz. Lab.) WIJSMAN.

P. Jannasch, *Über die Bestimmung des Schwefels in Sulfiden, sowie über die gleichzeitige Ermittlung ihres Arsengehaltes. IV. Abhandlung.* Der in Fig. 3 abgebildete Apparat ermöglicht eine schnelle und einfache Zers. von Sulfiden und ist speziell für die Analyse der Arsensulfide geeignet. Die Operation zerfällt in zwei Stadien, nämlich in die Erhitzung im Sauerstoffstrome, durch welche sämtlicher Schwefel und ein Teil des Arsens in die mit einer Mischung von 3%igem Wasserstoffsuperoxyd u. 5 cem konz. Salpetersäure beschickte Vorlage *i* übergetrieben wird, und in die Behandlung des Rückstandes in einem Strome gasförmiger Salzsäure, wodurch die vollständige Austreibung des Arsens als Chlorür bewirkt wird. Zur Analyse füllt man 0,6 bis höchstens 0,75 g der feingepulverten Substanz in das Rohr *ac* und erhitzt mittels des Spaltbrenners *v* das Gefäß *b* unter allmählicher Steigerung der Temperatur. Das sich bildende Sublimat von Arsen wird mit der Flamme bis

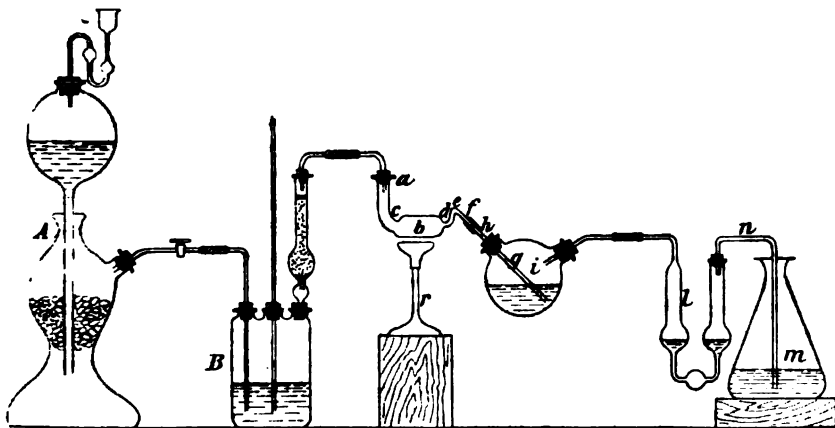


Fig. 3.

über *e* hinausgetrieben. Bei *fh* befindet sich ein erst einzufettender Schliff. Bei der darauf folgenden Behandlung mit Salzsäure wird das Gefäß *b* in ein siedendes Wasserbad eingeführt. Nach Beendigung der Oxydation, welche $1\frac{1}{2}$ –2 Stdn. in Anspruch nimmt, werden die gesammelten Vorlageflüssigkeiten — *l* und *m* (im ERLENMEYER-Kolben von 900 ccm) enthalten das Oxydationsgemisch mit dem gleichem Volum W. verdünnt — auf ein geringes Volum unter Zugabe von konz. HNO_3 eingedampft u. die Schwefelsäure nach dem Verdünnen auf 200 ccm gefällt. Im Filtrat bestimmt man die Arsensäure nach Entfernung des überschüssigen Bariumsalzes in der üblichen Weise mit Magnesiamischung. Scheidet sich beim Zusatz von NH_3 etwas Thonerde an, so ist dieselbe in HCl zu lösen und die Arsenfällung bei Ggw. von ca. 0,5 g Citronensäure vorzunehmen. Der im Oxydationsgefäß verbleibende, nicht flüchtige Rückstand von Eisenoxyd und Gangart wird unter fortgesetztem Erhitzen im sd. W. mit konz. Salzsäure gelöst, wobei man nötigenfalls durch Verschließen des Gefäßes den Druck erhöht. Der Eisenoxydniederschlag, sowie das Filtrat von demselben war in allen Fällen arsenfrei.

Handelt es sich um die Analyse sehr leicht zersetzlicher Sulfide, wie Realgar, Antimonit etc., so ist die Oxydation im Porzellanschiffchenrohr der beschriebenen Versuchsanordnung vorzuziehen. Zu diesem Zwecke benutzt Vf. ein 30–35 cm langes, dünnwandiges Kaliglasrohr, an dessen Ende ein engeres Rohr stumpfwinklig angesetzt und in einem Abstände von ca. 5 cm mit einem 15–16 cm langen Ein-

schliffröhr versehen ist. (Z. Anorg. Ch. 6. 303—9. 17/5. [22/3.] Heidelberg. Univ.-Laboratorium.) MEYER.

A. Villiers u. M. Fayolle, Nachweis von Chlorwasserstoffsäure. Die von den Vffn. vorgeschlagene Methode ist, wie sie sagen, von fast unbegrenzter Empfindlichkeit und erlaubt noch 1 mg. ja sogar noch $\frac{1}{10}$ mg HCl unter 1000 Teilen eines Gemisches von Bromiden und Jodiden nachzuweisen. Die Methode gründet sich auf die verschiedenen Einwirkungen der Halogene auf eine saure Anilinlag. Jod bringt dabei keine wahrnehmbare Rk. hervor. Brom bildet ein vollständig unl., weißes Substitutionsprod., Chlor giebt gefärbte Oxydationsprodd., schwarz u. unl., wenn es in beträchtlicher Menge vorhanden, rotviolett bis blau im entgegengesetzten Falle. Die Empfindlichkeit des Reagens hängt von der Acidität der Anilinlag ab. Vff. geben dafür folgende Vorschrift: 400 ccm einer gesättigten, was., farblosen Anilinlag. und 100 ccm krystallisierte Essigsäure. Die Fl. hält sich in gelben Flaschen unbegrenzt lange, ohne sich zu färben.

Man bringt die zu prüfende Fl., je nachdem durch Eindampfen oder Zusatz von W., auf 10 ccm u. führt diese in einen Kolben ein. Hierzu setzt man 5 ccm eines Gemisches gleicher Volume Schwefelsäure u. W. und dann 10 ccm einer gesättigten Permanganatlag. Man erhitzt gelinde und leitet die sich entwickelnden Gase in 3—5 ccm des Reagens, das in einer in k. W. eingetauchten Röhre enthalten ist. In Abwesenheit von Brom und Jod erhält man noch mit 0,1 mg HCl eine bläuliche Färbung, die langsam in der Kälte und schnell in der Wärme in eine deutlichere Rotfärbung übergeht. Steigt die Menge der HCl, so erhält man entweder schwarze Färbung oder schwarze Ndd. Sind die anderen H.-Säuren da, so werden die Erscheinungen allerdings anders. Das Jod wird unter den angegebenen Verhältnissen vollständig oxydiert und geht bei der Destillation nicht über. Das Brom, das mit übergeführt wird, bildet mit dem Reagens einen Nd., und das Chlor färbt sowohl das Reagens, als auch den bromhaltigen Nd. Gleichzeitig bildet sich auch Chlorbrom, was nicht wie Cl wirkt, und das daher die Genauigkeit und Empfindlichkeit der Probe beträchtlich vermindert. Vff. werden später auf diesen Punkt zurückkommen. (C. r. 118. 1152—54. [21/5.*].) SACHSE.

A. Villiers u. M. Fayolle, Nachweis von Chlorwasserstoffsäure. Wie Vff. in ihrer ersten Mitteilung (s. vorst.) angegeben haben, wird ihre Methode bei Ggw. von Brom mehr oder weniger unsicher, weil sich Chlorbrom bilden kann. Man vermeidet diesen Übelstand, indem man folgendes Verf. einschlägt. Die Wasserstoffsäuren werden mit Silbernitrat abgeschieden, der Nd. wird ausgewaschen und dann in ein kleines Gefäß gebracht, in welchem man ihn, nachdem das bei der Überführung gebrauchte W. abdekantiert ist, mit 10 ccm W. und 1 ccm reinem Ammoniak übergießt. Man schüttelt einige Minuten um, wenn es sich darum handelt, beträchtliche Mengen von HCl zu finden, handelt es sich nur um Spuren, so läßt man das Ammoniak mit dem Nd. mehrere Stunden in Berührung. Bei dieser Verdünnung löst Ammoniak das Bromsilber nicht wahrnehmbar auf, während das Chlorsilber sich fast vollständig löst. Es handelt sich nunmehr darum, in der ammoniakal. Lag. die Chlorwasserstoffsäure wieder herzustellen. Hierzu verfährt man am besten so, daß man die ammoniakalische Fl. zum Sieden erhitzt, bis aller Geruch nach Ammoniak vollständig verschwunden ist, u. dann überschüssiges Schwefelwasserstoffwasser hinzusetzt. Man läßt dann kochen, um das Volum auf etwa 10 ccm zu bringen, filtriert u. fängt das Filtrat in dem Versuchskolben auf. Das Weitere vollzieht sich dann in der bisher angegebenen Weise. Die Anwendung des ganzen Verfahrens setzt die Abwesenheit von Cyanwasserstoff voraus. (C. r. 118. 1204—6. [28/5.*]; Bull. Soc. Chim. Paris [3] 11. 537—41.) SACHSE.

R. Engel, Trennung von Chlor und Brom. Die Schwierigkeit, die man findet,

Brom in Freiheit zu setzen, ohne gleichzeitige Austreibung von Chlor, erklärt sich durch die Thatsache, daß die Bildungswärme der Bromwasserstoffsäure im gelösten Zustande (29,5) zwischen den Bildungswärmen der wasserfreien Chlorwasserstoffsäure (22) und der Bildungswärme dieser Säure im gelösten Zustande (39,3) liegt, und daß die Legg. von HCl , von einer gewissen Konzentration angefangen, die mit der Temperatur schwankt, Säure im wasserfreien Zustande enthalten. Vf. hat indes die Trennung von Chlor und Brom vollständig mit Hilfe von Ammoniumpersulfat ausführen können. Dieser von BERTHELOT entdeckte Körper, der augenblicklich im Handel in großer Reinheit zu haben ist, zersetzt die Bromide mit Entwicklung von Brom, ohne auf die Chloride zu wirken, vorausgesetzt, daß man eine hinreichende Verdünnung hat. Man löst 1–2 g des Gemisches der Alkalibromide und -chloride in 150–200 ccm W., setzt zu der Leg. 3–5 g Persulfat, erwärmt auf 70–80° und leitet durch die Fl. einen Luftstrom, der das Brom mitnimmt. Die Operation dauert eine Stunde, und die Trennung ist theoretisch. Man fängt das Brom in einer verd. Leg. von SO_2 auf und bestimmt es gewichts- oder maßanalytisch. Das Ammoniumpersulfat kann auch zur Abscheidung von Jod in Ggw. von Chloriden oder Bromiden dienen. In der Kälte und in Ggw. von Na-Acetat wird alles Jod aus den Jodiden durch das Persulfat gefällt, ohne daß die geringste Spur Chlor oder Brom frei würde. Das Jod kann aber nicht durch Wärme getrennt werden, da sich dabei eine gewisse Menge Jodsäure bildet. Man behandelt deshalb mit Schwefelkohlenstoff und titriert mit Na-Hyposulfit. (C. r. 118. 1263–65. [4/6.*]) SACHSSE.

A. Villiers und M. Fayolle, *Nachweis von Bromwasserstoff bei Gegenwart von Jod*. Vf. entfernen das Jod vorher durch Eisenchlorid. Zu der zu prüfenden Fl., die frei von Salpetersäure sein muß, setzt man überschüssiges Eisenchlorid, das kein freies Chlor enthält (Schwefelkohlenstoff in Ggw. alkal. Bromide nicht färbt). Die anzuwendende Menge hängt von der Menge Jod ab, die man in der Fl. voraussetzen darf, z. B. auf 0,1 g Jod ungefähr 5 ccm einer halbnormalen Eisenchloridlsg. Das Jod scheidet sich schnell ab und krystallisiert, wenn es in beträchtlicher Menge vorhanden ist. Das Gemisch wird zur Trockne gedampft und der Rückstand noch 1–2 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Unter diesen Verhältnissen wird Jod vollständig verflüchtigt, während HBr gar nicht angegriffen wird. Man nimmt nun den Rückstand mit einigen Tropfen W. auf, fällt das Eisen mit einem Alkali, übersättigt die filtrierte Fl. mit HCl und setzt tropfenweise Chlorwasser zu, indem man mit Schwefelkohlenstoff schüttelt. Derselbe färbt sich augenblicklich gelb, und diese Rkt. ist also von der ursprünglichen Jodmenge ganz unabhängig. (C. r. 118. 1265–68. [4/6*]; Bull. Soc. Chim. Paris [3.] 11. 541–44.) SACHSSE.

Hugo Neubauer, *Bestimmung der Phosphorsäure als Magnesiumpyrophosphat*. J. Amer. Chem. Soc. 16. 289–97. — C. 93. II. 494.) HEFELMANN.

R. B. Ross, *Direkte Bestimmung der citratlöslichen Phosphorsäure*. Die direkte Bestimmung der citratlöslichen P_2O_5 wird bekanntlich meist so ausgeführt, daß man dieselbe als MgNH_4PO_4 bei Ggw. von NH_4 -Citrat fällt, das zur Leg. der Probe geeignet hat. Wegen der Ggw. von Citronensäure ist das Molybdänverf. nicht direkt verwendbar, sondern erst nach vorgängiger Oxydation der Citronensäure und der übrigen organischen Stoffe. Vor 9 Jahren hatte Vf. vorgeschlagen, die Citronensäure durch Ausfällen mit CaCl_2 unschädlich zu machen. Wurden auf diese Weise auch meist zutreffende Resultate erzielt, so fielen doch in einigen Fällen die Resultate zu niedrig aus, weil Ca-Citrat leicht geringe Mengen von Ca-Phosphat mit niederreißt. KATZKE empfahl, zur Zers. der organischen Stoffe, die Leg. einzudampfen, mit H_2SO_4 und HNO_3 zu behandeln und den Rückstand zu veraschen. Weit einfacher lassen sich die organ. Stoffe durch Oxydation auf nassem Wege nach dem KJELDAHL'schen Verf. eliminieren. — Ausführung: Man digeriert die Probe 30 Minuten lang mit

100 ccm Citratlsg., filtriert 25 ccm (0,5 g entspr.) in eine Bürette, läßt die gemessene Menge in einen 250—300 ccm-Kolben laufen, fügt 15 ccm konz. H_2SO_4 hinzu und erhitzt zunächst über kleiner Flamme. Nach 8 Min. ist die Fl. genügend konz. und fängt an, sich zu bräunen. Nach weiteren 3—4 Min. hört die Dampfentwicklung auf, und die M. wird ganz schwarz. Nun fügt man 1 g HgO oder Hg hinzu und beendet den Aufschluß über starker Flamme, bis die Fl. klar und fast farblos erscheint. Die ganze Operation dauert nur 25 Minuten. Nach dem Abkühlen spült man in ein Becherglas über, übersättigt schwach mit NH_3 , säuert mit HNO_3 an u. verfährt weiter nach der Molybdänmethode. Resultate exakt. (J. Amer. Chem. Soc. 16. 304—8. Louisiana State-Univ.)
HEFELMANN.

F. A. Gooch u. B. Hodge, *Nachweis und Abscheidung des Arsens bei Gegenwart von Antimon und Zinn.* (Z. anorg. Ch. 6. 268—72. — C. 94. I. 1165.) ARENDT.

Fr. Abba, *Die Erkennung des Arsens im Maismehl mit Hilfe von Penicillium brevicaula.* Vf. erhielt Maismehl zur Unters., welches zu einer Torte verbacken, bei allen denen Personen, die vom Gebäck genossen hatten, Übelkeit verursacht hatte. Die Krankheits Symptome erinnerten an eine Blei- oder Arsenvergiftung. Zur Entdeckung des Arsens bediente sich Vf. des Verf. von GOSIO, welches darauf beruht, daß gewisse Schimmelpilze, wie *Mucor mucedo* und einige *Penicillium*arten aus den Oxyden des As AsH_3 zu erzeugen vermögen, sobald die Pilze bei Ggw. eines geeigneten Nährbodens genannte As-Verbb. vorfinden. Das sterilisierte Mehl wurde mit sterilisiertem Kartoffelbrei gemischt und mit *Penicillium brevicaula* geimpft. Schon nach 12-stünd. Stehen im Brutschrank zeigte sich ein deutlicher Knoblauchgeruch. Mehrere andere Proben gaben das gleiche Resultat; die chemische Unters. bestätigte den Befund. (Riv. d'Ig. e. Sen. publ. 1893. Nr. 23; Hyg. Rundsch. 4. 325.)
PROSKAUER.

Leopold Schneider, *Beiträge zur chemischen Untersuchung des Stahles. A. Die Kohlenstoffbestimmung.* (Forts. v. 93. II. 623.) Löst man gehärteten Stahl in 1:10 verd. H_2SO_4 , so entweicht ein Teil des C als KW-stoff, während der übrige Teil im unl. Rückstand verbleibt. Ersteren nennt A. LEDEBUR *Härtungskohlenstoff*, letzteren *Carbidkohlenstoff*. — Zur Bestimmung des Carbidkohlenstoffes verfährt Vf. wie folgt: Auflösen von 3 g Stahlspänen in 100 ccm 1:10 verd. H_2SO_4 unter Luftabschluß. Der zurückbleibende C wird abfiltriert, verbrannt u. als CO_2 gewogen. Behufs Luftabschlusses nimmt man die Lsg. in einem verkorkten Kolben vor u. führt den sich entw. H durch ein zweimal rechtwinklig gebogenes Rohr ab, das in W. eintaucht. — Bei Bestimmung des Gesamtkohlenstoffes nach ULLGREEN stellt man sich eine geeignete $CuCl_2$ -Doppelsalzlsg. wie folgt her: Man kocht 1 kg Kupfervitriol mit $\frac{1}{4}$ kg NaCl in 2 l W. und gießt die sd. h. Lsg. von dem sich ausscheidenden Na_2SO_4 ab. Man erhält nach dem Abkühlen eine Lsg., die aus einem Gemisch von $CaCl_2 \cdot 2NaCl$, NaCl u. etwas Na_2SO_4 besteht und das Eisen in der Kälte leicht auflöst.

Eine neue quantitative Bestimmung des Kohlenstoffes in Eisen u. Stahl durch direkte Verbrennung mit Cu u. Pb im O-Strome. Bei der direkten Verbrennung von Stahl in O gelingt es häufig nicht, das Eisen zur Entzündung zu bringen; der Stahl überzieht sich mit einer dünnen Oxydschicht und bleibt unverbrannt. Mengt man dagegen das Eisenpulver mit Pb- u. Cu-Pulver u. erwärmt nur bis zur beginnenden Rotglut, so beginnt bei Zutritt von O sofort eine Verbrennung von Pb u. Cu, die auch das Eisen entzündet. Auch die Oxyde des Pb und Cu, welche dabei entstehen, wirken noch oxydierend auf das Eisen. Die Verbrennung geschieht in einem in das Glasverbrennungsrohr eingeführten Porzellanschiffchen in einem gewöhnlichen Verbrennungs-Ofen. Das Gemisch beider Metallpulver wird vorrätig gehalten. Pb-Pulver erhält man nach B. KERR durch Schütteln

von geschm. Pb. Zur Darst. von feinem Cu-Pulver erhitzt man feinen Cu-Draht u. reduziert das Oxyd im H-Strome. Das erhaltene Cu ist mürbe und läßt sich zu feinem Pulver zerdrücken. Es ist unbedingt nötig, ein Gemisch beider Pulver vorrätig zu halten, da eines dieser Metalle allein den Zweck nicht erfüllt. Vf. verwendet ein Gemisch von 3 Tln. Pb und 1 Tl. Cu. Ausführung: Stahlspähne oder Roheisen werden zerkleinert. Der Stahl wird in kleinen Partien längere Zeit im Stahlmörser gehämmert, wodurch er sich in dünne Plättchen ausplättet, die ebenso gut wie gepulvertes Eisen verbrennen. 3 g zerkleinerter Stahlspäne werden mit 10 g der Cu-Pb-Mischung gemengt in einem Porzellanschiffchen in die Verbrennungsröhre geschoben. Unter das Schiffchen legt man einige Fasern ausgeglühten Asbestes. Das Ende des Verbrennungsröhres wird auf ca. 10–20 cm mit CuO gefüllt, das vor der Verbrennung gegläht wird. Nun erhitzt man das beiderseits durch Quetschhähne geschlossene Rohr ca. 15 Min. lang bis zur dunklen Rotglut, öffnet vorerst den O-Zufuß u. darauf den Abfuß des Gases. Die Gase werden durch H_2SO_4 getrocknet u. CO_2 in Natronkalkröhren aufgefangen u. gewogen. Nach dem völligen Verglimmen des Schiffcheninhaltes läßt man noch ca. 10 Min. O oder Luft durchstreichen. Die ganze Operation dauert ca. $\frac{1}{4}$ Stdn. Durch blinde Verss. mit Cu-Pb-Mischung überzeugt man sich von Zeit zu Zeit von der Höhe des Korrektionsfaktors, im Maximum 2–3 mg Zunahme des Natronkalkrohres. — Das Verf. liefert um 0,01–0,2 %, im Mittel etwa um 0,04 % höhere Resultate als das $CuCl_2 \cdot 2NaCl$ -Verf.

Bei der oben erwähnten Zerkleinerung der Stahlspäne bemerkt man, daß nach Beginn des Hämmerns sich ein Tl. des Materiales durch feinste Müllergaze absieben läßt. Nach mehrmaligem Hämmern nimmt diese Eigenschaft schnell ab. Das Verhältnis zwischen Stahlpulver und Stahlplättchen, das einen Anhaltspunkt zur Beurteilung der Zähigkeit gibt, läßt sich auf diese Weise bis auf ca. 5 % genau ermitteln.

So ergaben:

	Nickelstahl	Werkzeugstahl v. KRUPP	Puddelrohstahl	
Dünablättr. Rückstand %	99	98	94	
Pulver %	1	2	6	
	Chromstahl	Riffelstahl	Martinfußstahl	Puddelstahl
Dünablättr. Rückstand %	90	78	69 68	66
Pulver %	10	22	32 40	34
	Tiegelgußstahl	Naturharter	Wolframstahl	Mushetstahl
Dünablättr. Rückstand %	32		5	0
Pulver %	68		95	100
(Österr. Z. Berg-Hütt. 42. 241—44.)				HEFELMANN.

(Österr. Z. Berg-Hütt. 42. 241–44.)

HEFELMANN.

O. Bach, Zur Wertbestimmung des Zinkstaubes. Vf. mißt, wie FR. MEYER (94 I. 1098), den aus dem Zinkstaub entwickelten Wasserstoff, bedient sich aber dafür eines einfacheren Apparates. Die abgewogene Probe befindet sich in etwas W. verteilt in einer Glasbüchse, in welcher ein mit Schwefelsäure gefülltes Cylinderchen lehnt. Durch den Stopfen gehen zwei rechtwinkelig gebogene Glasröhren, von denen die eine das entwickelte Gas in eine mit Natronlauge gefüllte Bürette überführt, während die andere, welche bis zum Boden der Büchse reicht, mit einem Kohlensäureapparat in Verb. steht. Nach vollständiger Verdrängung der Luft durch Kohlensäure läßt man durch Schütteln des Entwicklungsgefäßes die Schwefelsäure nach u. nach zum Zink fließen und leitet schließlich wieder Kohlensäure ein, bis das Gasvolum in der Bürette konstant bleibt. Die Bürette bringt man vor der Ablesung in einen mit W. gefüllten Cylinder. Reicht eine Bürette nicht aus, so kann dieselbe

während der Operation ausgewechselt werden, falls man nur jedes Mal wenig Säure ausfließen läßt. (Z. angew. Ch. 1894. 291—92. 15/5. Leipzig.) MEYER.

Frank L. Teed, *Notiz über die Untersuchung von Phosphorzinn*. Der bei Behandlung der Substanz mit HNO_3 bleibende Rückstand von Zinnsäure und Phosphorsäure wird zur Zerstörung der HNO_3 mit Chlorammonium behandelt, mit NH_3 bis zur alkalischen Rk. versetzt u. mit Ammoniumsulfid erwärmt, bis das Zinnoxid in Leg. gegangen ist. Das Filtrat wird angesäuert, und die Phosphorsäure im Filtrat vom Zinnsulfid wird durch Magnesiamixtur gefällt. In der Diskussion giebt DYER an, daß ein Teil der Phosphorsäure häufig mit dem Zinnsulfid mitgefällt wird. DYER zieht es vor, durch HNO_3 das Phosphorzinn zu oxydieren, dann mit HCl zu behandeln, bis alles gelöst ist, und die Phosphorsäure mit Molybdatlag. zu fällen. Bei Behandlung des Phosphorzinns direkt mit HCl geht das Zinn in Leg., aber gleichzeitig verflüchtigt sich Phosphor als Phosphorwasserstoff. (Anl. 19. 133—34. [2/5.].) BODL.

W. P. Mason und J. W. Bowman, *Gold- und Silberverlust bei der Schlackenprobe*. Die Verluste sind auf Verflüchtigung und auf mechanische Ursachen zurückzuführen und betragen nach den Vers. der Vff.:

	Silber	Gold
Mittlerer Verlust beim ganzen Prozeß . .	2,54%	0,87 %
„ „ „ Kupellieren . . .	1,99 „	0,296 „
„ „ „ Verschlacken . . .	0,55 „	0,574 „

(J. Amer. Chem. Soc. 16. 313—14. Renselaer. Polytechnic Inst.) HEFELMANN.

Ernest Barillot, *Neue Reaktion auf Colchicin*. Vf. hat gemeinsam mit CHASTAING vor einigen Jahren (1885) eine neue Reaktion auf Morphin und Codein angegeben. Das betreffende Alkaloid wird zu diesem Zwecke mit Oxalsäure (0,25 g) und 1 ccm H_2SO_4 verrieben und dann eine Stunde lang in einer geschlossenen Röhre auf 120° erhitzt, wobei charakteristische Farbenscheinungen auftreten. Die Rk. läßt sich auch auf Colchicin anwenden. Die Färbung nach dem Erhitzen ist dunkelbraun ins Rot ziehend, durch Zusatz von W. wird sie nicht verändert. Behandelt man die was. Leg. mit einem Alkali u. macht dann wieder mit Essigsäure sauer, so entsteht eine gelbe Substanz, die sich in Chlf. l. Beim Verdampfen bleibt die Substanz als gelbes Pulver zurück, das sich mit Salpetersäure, D. 1,4, himbeerrot färbt. Mit 1 mg Colchicin läßt sich die Rk. zehnmal wiederholen. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] 11. 514—16. 5/6.) SACHSSE.

Julius C. Lewinsky, *Über den Nachweis des Asparagins und sein Verhalten im Tierkörper*. Asparagin wird durch eine 33,3 volumprozentige Salzsäure oder Schwefelsäure nur bis zur Asparaginsäure und Ammoniak zersetzt. Will man im Blut oder in Organen das Asparagin bestimmen, so kann man die Entfernung des Eiweißes durch Essigsäure und Soda und sich anschließende Fällung mit Schwefelsäure und Phosphorwolframsäure bewirken. Nach der Enteiweißung fällt man das Asparagin oder die Asparaginsäure durch Kupferacetat aus; eine Umwandlung von Asparagin in Asparaginsäure findet dabei nicht statt. Den Nd. sammelt man und ermittelt aus seinem Cu- und N-Gehalte die Menge der beiden Amidkörper. Eine Kontrolle durch den beim Kochen mit verd. Säuren abspaltbaren N hält Vf. für notwendig. Die SCHULZE'sche Methode zum Nachweise des Asparagins und der Asparaginsäure in Organen ist nicht zuverlässig genug. Im allgemeinen will Vf. bei quantitativen Bestimmungen der Säureamide an Stelle der bisher gebräuchlichen 10%ig. HCl oder 3%ig. H_2SO_4 20 Vol.-%ige Säuren verwendet wissen.

Die Fütterungsversuche ergaben, daß Asparagin in der Leber u. Milz sich nicht nachweisen ließe, ebenso wenig im Carotidenblut, dagegen zeigt letzteres einen bis zur fünften Stunde steigenden Gehalt an durch H_2SO_4 und Phosphorwolframsäure

nicht fällbaren Stickstoff. Nach dieser Zeit ist bei gleichzeitiger Verfütterung von Asparagin und Fleisch ein deutliches Sinken des N-Gehaltes zu beobachten. Innerhalb 6 Stunden nach Eingabe von Asparagin werden 64%, desselben mit dem Harn als Harnstoff ausgeschieden. Das Maximum der Resorption scheint in die vierte bis sechste Stunde nach Eingabe desselben zu fallen. (Diss. Berlin 1893. Chem. Lab. d. Physiol. Inst.)

PROSKAUER.

E. Schulze, *Analyse der Pflanzensamen*. Vf. giebt eine Zusammenstellung der hierzu dienenden Methoden und bespricht dieselben kritisch. (Chem.-Ztg. 18. 799—802. 30/5.)

SACHSSE.

J. L. Beeson, *Über die Bestimmung der Rohfaser im Zuckerrohr*. Seit man den Rohfasergehalt des Zuckerrohres zur Berechnung des Zuckergehaltes heranzieht, ist der Mangel einer schnell ausführbaren exakten Rohfaserbestimmung besonders fühlbar geworden. Bei peinlichst ausgeführten Doppelbestimmungen traten im Mittel von 100 Proben Verluste von 0,736% auf, und nach den Unterss. Vfs. ist auch eine bessere Übereinstimmung künftighin nicht zu erwarten, weil die verschiedenen Teile des Stengels weit differierende Mengen Rohfaser enthalten. Unter Rohfaser wird beim Zuckerrohr das in W. Unl. verstanden, nicht die „Rohfaser“ bei der Futtermittelanalyse. Es ist daher rätlicher, die lös. Stoffe so genau als möglich zu extrahieren und in dem Extrakt polarimetrisch den Zuckergehalt zu ermitteln. Bei Bestimmung der in W. l. Stoffe extrahiert Vf. direkt mit W. von 75°, da durch dieses die Albumine nicht koaguliert werden, und die Extraktion noch einmal so schnell beendet wird als durch W. von 20°. Nicht außer Acht zu lassen sind die geringen Verluste, welche bei Darst. der Untersuchungsprobe beim Schneiden und Reiben der Probe eintreten, und ferner diejenigen, die durch Verdunstung von Wasser aus den Schnitzeln herrühren. Wie schwierig es ist, eine gute Durchschnittsprobe zu ziehen, zeigt die Verteilung der Rohfaser im Zuckerrohr. Es enthalten Rohfaser:

	an der Spitze	in der Mitte	am unteren Ende
die Knoten	15,86%	15,9%	18,2%
die Internodien	8,60%	8,0%	8,08%

Der Rohfasergehalt in Rinde und Pülpe des Zuckerrohres zeigt folgende Verteilung:

	Zuckerrohr			Dreijähr. Zuckerrohrstoppel		
	Spitze	Mitte	unt. Ende	Spitze	Mitte	unt. Ende
Rinde	26,0	29,5	28,5	25,6	28,5	28,5
Pülpe	8,7	6,5	6,8	7,8	5,4	5,8.

Da hiernach der Rohfasergehalt der Rinde ganz erheblich höher ist als derjenige der Pülpe, so ist es erklärlich, daß ein nur wenig unzutreffendes Verhältnis von Rinde zu Pülpe in der Analysenprobe schon zu falschen Resultaten führen muß. J. Amer. Chem. Soc. 16. 308—13. New-Orleans. Louisiana Sugar School.) HEFELM.

A. Heinebuch, *Über den Nachweis geringer Zuckermengen im Harn*. Während FEHLING'sche Leg. bei einem Zuckergehalte unter 0,05%, nicht mehr zuverlässige Resultate gab, war alk. Bi-Leg. noch bis zu 0,03%, allenfalls 0,025% brauchbar. Die bekannte Phenylhydrazinprobe dagegen liefs noch 0,01%, oder noch weniger Dextrose erkennen, wie solche Mengen auch in ganz normalem Harn vorkommen. Für den polarimetrischen Nachweis sehr geringer Mengen von Harnzucker hat das Entfärben mit Bleisäure zu geschehen, da Tierkohle, wie bekannt, keine Zuckermengen zurückhält. — Zur Erkennung des Eiweißes im Harn bevorzugt Vf. die Rk. mit Essigsäure und Rhodankalium vor derjenigen mit Essigsäure u. Ferrocyanalkalium. Beide Proben lassen noch 0,006% Albumin nachweisen. Bernsteinsäure u. Rhodankalium war nur bis zu 0,007%, Essigsäure u. Sublimat und die Kochprobe mit HNO₃ nur

bis 0,01% brauchbar. — In der Diskussion behauptet ESCHBACH, daß zur Polarisation eines wirklich diabetischen Harnes, der stets ganz hell sei, eine Entfärbung sich erübrige. (Diese Behauptung entspricht durchaus nicht den Tatsachen. D. Ref.) (Pharm. Centr.-H. 35. 289—90. [Pharm. Ges.* Berlin].) HEFELMANN.

L. Barthe, *Neue Methode zur Bestimmung der Salicylsäure und der Salicylate*. Dampf man die Lag. eines Salicylats mit Salzsäure auf dem Wasserbade bei 50—60° vollständig ein, so sättigt die Salicylsäure genau noch die gleiche Menge Natron wie vorher, ehe sie in das Salicylat verwandelt u. den übrigen Operationen unterworfen wurde. Die verlängerte Wirkung eines geringen Überschusses von HCl bei einer mäßigen Temperatur verändert also die Salicylsäure nicht, die sich vollständig wieder findet. Selbstverständlich kann man auch die Menge der Base mitbestimmen, die in einem Salicylat vorhanden. Man verdampft mit überschüssiger HCl zur Trockne, titriert in dem wieder gelösten Rückstande die Salicylsäure mit $\frac{1}{10}$ normalem Natron (chlorfrei) u. titriert dann noch das gebundene Chlor, woraus die Menge der in dem Salicylat vorhanden gewesenen Base folgt. Vf. bespricht noch verschiedene andere Fälle, wenn z. B. Salicylate von Mangan, Wismut oder Quecksilber vorliegen, und macht Vorschläge zur Bestimmung dieser Metalle, die dem Ref. etwas allsuehr als selbstverständlich erscheinen wollen. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] 11. 516—22. 5/6.) SACHSE.

John A. Miller, *Analyse des Maltes*. Vf. vergleicht drei in Amerika übliche Verff. zur Bestimmung der Extraktausbeute in der Trockensubstanz, von denen das mit III bezeichnete das in Deutschland allgemein befolgte Verf. darstellt. Letzteres erwies sich nicht nur als einfach, sondern ergab auch die dem absoluten Extraktgehalt am nächsten kommenden Werte, wenn der Faktor 8,75 gebraucht wurde. Ferner geht aus den Verss. Vfs. hervor, daß man bei der gewichtsanalytischen Extraktbestimmung nicht bei 105° trocknen darf, da Maltose erheblich zers. wird, sondern, beiläufig 70 Stdn., bei 70—75° trocknen muß. Das deutsche Verf. wird als das einfachste u. beste empfohlen. (J. Amer. Chem. Soc. 18. 353—60. Buffalo N.-Y. Niagara Univ.) HEFELMANN.

W. de la Rooyère, *Vegetabilische und animalische Öle*. Mineralöle rufen in mittels Alkali entfärbten stark verd. Fuchsinlsgg. keine Änderung hervor, fette Öle. vegetabilische wie animalische, bewirken sofortige Rotfärbung. Auf diese Rk. hat Vf. einen Nachweis vegetabilischer u. animalischer Öle in Mineralölen gegründet. — Darst. des Reagens. Man löst 0,5 g Rosanilinchlorhydrat in $\frac{1}{2}$ l sd. W. auf, fügt alsdann tropfenweise 30%ige NaOH-Lsg. bis zur vollständigen Entfärbung zu, so daß die Lsg. nicht zu alk. u. dadurch weniger empfindlich wird. Darauf füllt man auf 1 l auf u. bewahrt die Lsg. in wohlverschlossenen Gefäßen. — Ausführung. Einige Tropfen des zu untersuchenden Öls werden unter lebhaftem Umrühren mit einem Glasstab mit 2 Tropfen des Reagens vermischt. Bei Ggw. von fettem Öl entsteht sofort eine Rosafärbung, die sich im Laufe der Zeit verstärkt und lange anhält. In Petroleum lassen sich auf diese Weise noch $\frac{1}{4}$ —3% fettes Öl nachweisen (Rüböl, Hanföl, Leinöl, Olivenöl, Erdnußöl, Mohnöl, Baumwollsamensöl, Palmöl, Ricinusöl, Kotonöl, Mandelöl, Sesamöl, Ochsenklauenöl, Stockfischthran etc.). (Rev. intern. falsific. 7. 148.) HEFELMANN.

A. Jolles, *Beiträge zur Kenntnis der Gallen und über eine quantitative Methode zur Bestimmung des Bilirubins in der menschlichen und tierischen Galle*. (PFLÜGER'S Arch. 57. 1—57. — C. 94. I. 976.) ARENDT.

O. Glücksmann, *Über die Methoden der quantitativen Blausäurebestimmung in den officinellen Wässern*. (Forts. von 94. I. 976.) Das ausgeschiedene AgCN führt man am besten durch Glühen nach ROSE in metallisches Ag über. Die gewichts-

analytische Bestimmung des Gesamt-HCN-Gehaltes der officinellen Wässer hat nach GREGOR wie folgt zu geschehen: 50 ccm des Wassers werden in einem größeren Gefäße (ca. $\frac{1}{2}$ l) zunächst mit 5 ccm NH_3 , nach raschem Umrühren mit 25–30 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Ag-Lsg. (im Überschusse) und nach abermaligem Umrühren mit der entsprechenden Menge verd. HNO_3 bis eben zur schwach sauren Rk. versetzt. Die einzelnen Operationen sind ohne Zeitverlust rasch hintereinander auszuführen. Man verdünnt hierauf bis zu ca. $\frac{1}{2}$ l mit W., rührt kräftig zur besseren Ausscheidung des AgCN um und läßt den Nd. absetzen. Nach dem Dekantieren sammelt man den Nd. auf einem Filter, wässert aus und verbrennt Nd. samt Filter. Das Gewicht des Ag in Grammen, multipliziert mit 5, ergibt direkt den $\frac{\text{‰}}{100}$ -Gehalt an HCN.

II. Titrimetrische Bestimmung. A. VOLHARD-GREGOR'sche Methode. VOLHARD's indirekte Methode wurde von GREGOR zuerst mit bestem Erfolge auf die officinellen HCN-haltigen Wässer angewendet. Die Ausführung ist ganz analog der oben beschriebenen gewichtsanalytischen Bestimmung, nur nimmt man die doppelte Menge des officinellen Wassers in Arbeit: 100 ccm des letzteren werden im $\frac{1}{4}$ l-Maße mit 5 ccm 10 $\frac{\text{‰}}{100}$ ig. NH_3 versetzt, nach sofortigem Umrühren 50 ccm $\frac{1}{10}$ -N.-Ag-Lsg. hinzugegeben, abermals umgerührt, hierauf rasch mit der nötigen Menge N_2O_5 -freier HNO_3 eben schwach angesäuert und mit W. bis zur Marke verd. Nach kräftigem Umschütteln und Absetzenlassen des AgCN wird durch ein trockenes Filter filtriert, 50 ccm des Filtrates werden herauspipettiert u. das überschüssige Ag nach Zusatz von Ferrisulfat mit $\frac{1}{10}$ N.- NH_4SCN -Lsg. ausütriert. Bei verbrauchten 2 ccm Rhodanlsg. berechnet sich der $\frac{\text{‰}}{100}$ -Gehalt nach der Gleichung:

$$\frac{\text{‰}}{100} = [10 - a] \times 0,135.$$

Resultate bei Kirschchlorbeerwasser:

	I.	II.	III.	IV.
Gewichtsanalytisch nach GREGOR $\frac{\text{‰}}{100}$. . .	1,095	0,945	0,938	0,957
Titrimetrisch nach VOLHARD-GREGOR $\frac{\text{‰}}{100}$.	1,080	0,948	0,945	0,958.

(Forta. folgt.) (Pharm. Post 27. 206–7; 217–19.)

HEFELMANN.

Ed. Späth, Zur Untersuchung und Unterscheidung von Mehlsorten. Vf. hat die Fette verschiedener Mehlsorten untersucht und ist zu dem Resultat gekommen, daß das Verhalten derselben wesentliche Anhaltspunkte zur Beurteilung der Reinheit der Mehle liefern kann. Zur Identifizierung von Mehlsorten erscheint die Prüfung des mit Ä. extrahierten Fettes mittels des ZEISS'schen Butterrefraktometers als sehr geeignet, besonders wenn feine Mehle vorliegen. Ebenso kann auch zur Unterscheidung der Weizen- wie der Roggenkleie die Fettuntersuchung mit Erfolg angewandt werden. Zur Gewinnung des Fettes wurde das Mehl mit Äther extrahiert, filtriert, der Äther verdunstet, der Rückstand mit Petroläther (45–50°) aufgenommen, wiederum filtriert und der Rückstand nach dem Entfernen des Petroläthers getrocknet.

	Weizenmehl-fett	Roggenmehl-fett	Gerstenmehl-fett
Spez. Gewicht bei 100°	0,9068	0,8769	0,9765
Schmelzpunkt der Fettsäuren	34°	36°	35°
Jodzahl	101,5	118,5	95,2
Versifungszahl	166,5	172,8	164,7
RUZICKER-MEYER'sche Zahl ($\frac{1}{10}$ KOH für 5 g Fett)	2,8	0,88	0,80
Skalentheil im Refraktometer	92	77	78
Brechungsindex bei 25°	1,4851	1,4765	1,4771

Diese Bestimmungen wurden bei einer großen Zahl von Weizen- und Roggenmehlproben ausgeführt u. auch auf die verschiedenen Mahlprodukte von den feinsten

bis zu den größten (Kleien) ausgedehnt. Mit Zunahme der Kleienbestandteile in den gröberen Weizenmehlen nehmen die Brechungsindizes stetig ab, während sie umgekehrt bei den Roggenmehlen steigen. Die Zunahme der Jodabsorption tritt mit Abnahme des Feinheitsgrades nur bei den Weizenmehlen ein, während sie bei den Roggenmehlen und den Kleienproben ungefähr gleich bleibt. Bei den aus Kleien gewonnenen Fetten liegt der Brechungsindex bei den Weizenkleien, entsprechend der oben angeführten Gesetzmäßigkeit, niedriger als bei den Roggenkleien. Ergänzende Anhaltspunkte zur Identifizierung liefert in vielen Fällen die mikroskopische Untersuchung. Eine quantitative Bestimmung eines Zusatzes von Roggenmehl zum Weizenmehl oder umgekehrt ist mit Hilfe der Fettunters. noch nicht möglich. Mischungen beider Mehlsorten lassen sich aber erkennen, wie folgende Tabelle zeigt:

Bezeichnung	Skalenteil	Brechungsindex bei 25°
Roggen- u. Weizenmehl zu gleichen Teilen . .	84	1,4805
Dagl.	83,5	1,4802
Dagl.	84,5	1,4809
Roggenmehl I.		
Mit 10% Weizenmehl .	79	1,4777
Mit 20% Weizenmehl .	80	1,4783
Mit 30% Weizenmehl .	81,5	1,4788

(Z. angew. Ch. 1894. 294—97. 15/5.)

MEYER.

Balland, Über Fehlerquellen bei der chemischen Analyse der Mehle u. die Mittel ihrer Verhütung. Nach den Erfahrungen Vf. sind die sich oft widersprechenden Gutachten über ein und dasselbe Mehl in erster Linie auf eine verschiedene Probenentnahme zurückzuführen. Das Mehl, wie es die Mahlwerke verläßt, besitzt eine homogene Beschaffenheit, die es jedoch einige Zeit nach dem Mahlen verliert. Öffnet man z. B. einen Sack mit Mehl von geringer Qualität nur einige Tage an einem warmen und feuchten Orte, so bemerkt man bereits einen deutlichen Unterschied in der Acidität des zentralen Teils u. des die Sackwände berührenden Teils, der direkt dem Einfluß der Luft ausgesetzt wird. Ja auch in den nicht geöffneten Säcken verliert das Mehl beim öfteren Transportieren und Umlagern leicht seine homogene Beschaffenheit, wie sich Vf. durch Siebproben leicht überzeugen konnte. Im Klebergehalt stiegen die dadurch hervorgerufenen Differenzen auf 1,5—2%. Vf. hält es deshalb für dringend nötig, daß zwischen den Chemikern und kaufmännischen Probeziehern bindende Abmachungen betreffend der Probeentnahme getroffen werden. (Rev. intern. falsific. 7. 146.)

HEFELMANN.

Parker C. Mac Ihiney, Analyse der Lacke. Vf. hat die verschiedenen Versa. zur Analyse der Lacke kritisch zusammengestellt und eine Reihe von Irrtümern früherer Autoren berichtigt. Als positive Frucht seiner Unters. erscheint nur die schnelle u. exakte Bestimmung des Terpentinöls, die Vf. in Lacken wie folgt ausführt: Man wägt 25 g Lack in eine 400 ccm-Flasche, giebt ein Stückchen granuliertes Sn hinzu und darauf 10 ccm W. Nunmehr destilliert man den Kolbeninhalt und fängt das Destillat in einem Scheidetrichter auf. Wenn 90—95 ccm W. übergegangen sind, so ist der Rückstand frei von Terpentinöl. Man läßt das Destillat absetzen, zieht das W. ab und wägt das Terpentinöl in einem tarlierten Kolben. Als

Korrektur für das in 90 ccm W. gel. Terpentinöl zählt man 0,3 g hinzu. Resultate sehr scharf.

An sehr instruktiven Beispielen zeigt Vf., daß die von vielen Autoren gemachten Vers., die quantitativen Verff. der Fettanalyse auf die Harze, Harzfirmisse u. Lacke überhaupt anzuwenden, bisher als völlig gescheitert anzusehen sind. So tritt z. B. beim Kochen von Leinöl mit Kolophonium schon eine derartige Veränderung ein, daß die Starezahl des Harzes bis auf $\frac{1}{4}$ der ursprünglichen zurückgeht. (J. Amer. Chem. Soc. 16. 344—52. Columbia. Anal. Lab. of de School of Mines.) HEFELMANN.

P. Vieth, *Zur Berechnung der Bestandteile der fettfreien Milchtrockensubstanz.* Wenn die Anwendung der FLEISCHMANN'schen Formel gestattet, auf Grund der leicht auszuführenden Bestimmungen von D. und Fettgehalt den Gehalt an Gesamttrockensubstanz und an fettfreier Trockensubstanz zu berechnen, so ist damit schon eine viel tiefere Einsicht in die Zus. der Milch gewonnen. Man kann sich aber auf rechnerischem Wege noch weitere Einblicke in die Zus. der Milch verschaffen. Die Möglichkeit der Anwendbarkeit der FLEISCHMANN'schen Formel läßt sich nur dadurch erklären, daß D. der fettfreien Trockensubstanz stets sehr nahe dieselbe ist. Dies könnte nicht der Fall sein, wenn nicht die einzelnen Bestandteile, aus denen sich die fettfreie Trockensubstanz zusammensetzt (Proteinstoffe, Milchzucker, Aschen-
salze), in annähernd gleichem Verhältnis in den verschiedensten Milchproben vorhanden wären. Vf. fand das Verhältnis von Protein : Milchzucker : Asche = 10:13:2. Hält man an der von NISUS (Kleine Tafeln zur Berechnung der abgekürzten Milch-
unters, HEINSIUS Nachflg. Bremen) umgeänderten FLEISCHMANN'schen Formel und an den eben gegebenen Zahlenverhältnissen fest, so kann man auf Grund der Bestimmung von D. und des Fettgehaltes einer Milchprobe die vollständige Zus. der Milch berechnen, wie folgendes Beispiel zeigt: Gefunden sind durch Bestimmung D. 1,0315, Fett 3,44%; berechnete fettfreie Trockensubstanz 8,83%. Daraus berechnen sich die Proteinstoffe zu $\frac{8,83}{25} \cdot 10 = 3,53\%$, Milchzucker $\frac{8,83}{25} \cdot 13 = 4,56\%$, Asche $\frac{8,83}{25} \cdot 2 = 0,71\%$. (Hannov. land- u. forstw. Ztg. 1894. Nr. 7; Milch-Ztg. 23. 187. Hameln.) PROSKAUER.

Mats Weibull, *Kann man das spezifische Gewicht einer Milch, die geronnen ist, genau bestimmen?* Entgegen den Angaben von OKULITSCH (94. I. 645) hält Vf. seine (94. I. 116) früheren Mitteilungen aufrecht. Die exakte Bestimmung von D. führt man zweckmäßig erst eine Stunde nach dem NH_3 -Zusatz aus, also zu einer Zeit, wo die Mischung leichtflüssig geworden ist, schüttelt sie vorher nochmals und läßt erst alle Luftblasen aufsteigen. Auch bleiben am Glasstopfen Fettbestandteile aus der obersten Schicht der Fl. hängen, welche einen Fehler bis zu höchstens 0,0003 bedingen können. Da man ferner noch nicht die Ausdehnung einer NH_3 -Milchflüssigkeit bei verschiedenen Temperaturen kennt, so sind alle Untersuchungen unter der Voraussetzung gemacht, daß ammoniakal. Milch sich ganz wie wasserhaltige verhält.

Aus einer Reihe neuerdings angestellter Vers. zieht Vf. den Schluß, daß D. normaler Milch, die geronnen ist, u. etwa 1—2 Wochen gestanden hat, nach seinem Verf. genau bestimmt werden kann. Bei einem Zusatz von etwa $\frac{1}{10}$ gewöhnlichem NH_3 zur Milch steigt bei sorgfältigem Arbeiten der Fehler nicht über 0,0005 = $\frac{1}{2000}$ Laktodensimetergrad. Die Ursache dieser Erscheinung liegt darin, daß die sehr kleine Kontraktion der Fl. von dem bei Säuerung der Milch verminderten Gehalt an Trockensubstanz kompensiert wird. Da die Kontraktion jedenfalls zu überwiegen scheint, so fallen die Resultate eher ein wenig zu hoch, als zu niedrig aus. Für genaue Bestimmungen empfiehlt es sich, die vorgeschriebene Menge NH_3 nicht allzu-

viel zu überschreiten. Kleine Beobachtungsfehler beeinflussen in solchen Fällen mehr das schließliche Resultat, und eine genaue Reduktion von D. auf 15° ist unmöglich, weil die Reduktionstabellen schon für wasserhaltige Milch von so niedriger D. fehlen. (Milch-Ztg. 23. 247—48. [März.] Alnarp. Chem. Lab.)

PROSKAUER

Walther Hempel, *Die Milchuntersuchungen Prof. Julius Lehmann's*. Prof. LEHMANN hat in den letzten Jahren seines Lebens, die er in Dresden zubrachte, im Laboratorium HEMPEL's gearbeitet, u. HEMPEL veröffentlicht jetzt die Resultate der letzten Arbeit des inzwischen am 12. Januar dieses Jahres Verstorbenen. Ausgehend von der Thatsache, daß unter allen Ersatzmitteln der Muttermilch die Kuhmilch immer noch das beste ist, hoffte LEHMANN, durch genaue Erforschung der Verhältnisse die Mittel zu finden, um durch passende Zusätze oder mechanische Operationen der Kuhmilch in noch höherem Grade die Eigenschaft der Muttermilch zu verleihen. Da eine der auffälligsten Unterschiede beider Milcharten in dem verschiedenen Verhalten des darin enthaltenen Caseins liegt, so hat LEHMANN umfangreiche Untersuchungen über dasselbe angestellt. Zur Bestimmung des Caseins bediente sich LEHMANN der von ihm erfundenen Methode mittels poröser Teller, die bereits vor längeren Jahren (vgl. 78. 9) beschrieben worden ist. Die gegenwärtige Mitteilung bringt einige Verbesserungen dieser Methode, die sich auf die Herstellung u. Behandlung der porösen Teller, der sog. Thonseparatoren, sowie auf die Trennung des auf den Separatoren zurückbleibenden Gemisches von Casein und Fett beziehen. LEHMANN nennt sein auf den Thonseparatoren gewonnenes Casein genuines Casein, um damit auszusprechen, daß es noch keine Zers. erfahren hat.

Der Durchschnittsaschengehalt des genuinen Kuhcaseins ergab sich zu 7,2%. Aus den Verss. geht ferner klar hervor, daß der Phosphor im Caseinmolekül wahrscheinlich seiner Gesamtmenge nach in einer von der Phosphorsäure sich ableitenden esterartigen Verb. vorhanden ist, u. daß das Casein als eine Doppelverbindung von Caseincalcium mit phosphorsaurem Kalk anzusehen ist. Indessen schwankt das Verhältnis vom Caseincalcium zu phosphorsurem Kalk in den verschiedenen Versuchsreihen etwas. Die Schwefel- u. Aschebestimmungen des genuinen Kuh- u. Frauen-caseins lehren, daß man es unzweifelhaft mit zwei verschiedenen Caseinen zu thun hat. Während nämlich der Schwefelgehalt des genuinen Kuhcaseins 0,723 ist, ist der Schwefelgehalt des genuinen Frauen-caseins 1,09. Es ist ferner der Gehalt an phosphorsaurem Kalk im Kuhcasein 6,6%, im Frauen-casein 3,2%. Das Kuhcasein ist daher viel reicher an Phosphaten als das Frauen-casein. Als mittlere Zus. der Kuh- und Frauenmilch hat LEHMANN die nachfolgenden Zahlen erhalten.

	Casein	Albumin	Fett	Milchzucker	Asche	Wasser
Kuhmilch . .	3,0	0,3	3,5	4,5	0,7	88,0
Frauenmilch .	1,2	0,5	3,8	6,0	0,2	88,5

Um die Kuhmilch der Frauenmilch möglichst ähnlich zu machen, schlug LEHMANN vor, die Kuhmilch so weit mit W. zu verdünnen, bis der Caseingehalt derselben dem der Frauenmilch gleichkommt, und hierauf derselben so viel Rahm, Milchzucker und Hühnereiweiß zuzusetzen, bis das Gemisch der Frauenmilch entsprechende Mengen von Fett, Milchzucker und Albumin enthält. Den Albuminzusatz will LEHMANN in der Weise ausgeführt haben, daß man das Eiweiß von einem Hühnerei etwas quirlt, mit 4 Eßlöffeln W. vermischt, durch eine Leinwand seiht und dann den dritten Teil dieser Fl. der zu verabreichenden Menge Kuhmilch zusetzt. Besonderes Gewicht legte LEHMANN darauf, daß der Rahmsatz genau quantitativ entsprechend dem Fettgehalt gemacht werde, da der Begriff Rahm in sehr weiten Grenzen schwankt. LEHMANN fand den Fettgehalt verschiedener Rahmsorten zwischen 8 u. 30%. Fett-Kinder, die mit der von LEHMANN selbst so hergestellten Milch ernährt wurden, gediehen vortrefflich. (PFLÜGER's Arch. 56. 558—78. 26/5.)

SACHSSE

A. H. Allen und C. G. Moor, Über die Änderung in der Zusammensetzung der Butter durch lange Aufbewahrung. Zwei Sorten Butter, die 1888 analysiert worden waren, waren gut verschlossen in verzinnnten Büchsen fünf Jahre aufbewahrt u. 1893 von neuem untersucht worden. Eine Sorte hatte sich nur wenig geändert. Eine andere, von der drei Büchsen aufbewahrt worden waren, hatte sich in allen drei Fäßen stark, aber in verschiedenem Maße zersetzt. Die REICHERT-WOLLNY'sche Zahl war von 22,39—22,63 im Jahre 1888 auf 12,02—14,43 herabgegangen. Merkwürdiger Weise entsprach dem nicht die Veränderung der löslichen und der unlöslichen Fettsäuren; erstere betrugen 1888 4,37—4,50%, 1893 3,82—5,80%, letztere 1888 90,24—90,62, 1893 90,00—90,73%. Die Jodabsorption war 1888 nicht bestimmt worden; sie betrug 1893 25,08—30,01%. (Anl. 19. 128—31. [2/5.].) **BODLÄNDER.**

F. J. Büttgenbach, Die gebräuchlichsten agrikulturchemischen Untersuchungen. Vf. giebt eine Zusammenstellung der wichtigsten Untersuchungsverfahren zur handelschemischen Wertbestimmung von Düngemitteln, Futtermitteln u. Bodenarten. Ausführlich werden nur die Methoden der Düngemittelanalyse besprochen, bei der Futtermittel- und Bodenanalyse dagegen sind nur die wichtigsten Bestimmungen in knappen Ausführungsvorschriften wiedergegeben. (Pharm. Ztg. 39. 351—53. Stalsfurt.) **HEFELMANN.**

Jos. Herz, Der Nachweis der Milchfälschungen durch Vergleich mit der Stallprobe. Schlus. v. 94. I. 976.) In den Fällen, wo sich nach der Formel ein Wassereinsatz von 4% berechnet, waren am Abend statt der 7 Kühe nur 5, und diese 1 Stunde später, als es sonst geschah, gemolken worden. Am anderen Morgen stieg die fettfreie Trockensubstanz jedesmal auf das Maximum des Monatsmittels von 9,295%, und der Fettgehalt erhöhte sich um 0,57%. Von 55 Fällen war der Fettgehalt 9mal nur wenig niedriger als bei der Probe von 24 Stunden vorher: 9mal um 0,0 bis 0,1%, 8mal um 0,2%, 5mal um 0,3%, 4mal um 0,4%, und 3mal um 0,45 bis 0,53—0,57%. Die Morgenmilch wies erheblich größere Schwankungen auf als die Abendmilch, bei der die Zunahme des Fettes nur 4mal 0,2%, und 2mal 0,3% überschritt. Weil es längst bekannt ist, daß gerade der Fettgehalt der Milch beträchtlichen Schwankungen unterliegt, geht Vf. bei Berechnung des Wassereinsatzes von der fettfreien Trockensubstanz aus. Handelt es sich dagegen, um die Erkennung einer Abrahmung, so ist der Gehalt an Fett und an Trockensubstanz zu bestimmen. Die Trockensubstanz der Morgenmilch war 15mal und die Trockensubstanz der Abendmilch 16mal nur wenig geringer als diejenige der Probe vom vorhergehenden Tage; bei der Morgenmilch betrug die Differenz 3mal 1—2%, 3mal 2—2,64%; bei der Abendmilch 7mal 1—1,88%. — Weiterhin ergab sich, daß eine Milch nur dann der Abrahmung verdächtig erscheint, wenn der Fettgehalt der Trockensubstanz unter 27,5%, u. D. der Trockensubstanz unter 1,335% beträgt. Die eine Ausnahme während der ganzen Versuchsreihe betraf den bereits erwähnten Fall, wo anstatt 7 Kühe nur deren 5, und diese noch dazu 1 Stunde später wie gewöhnlich gemolken wurden. An diesem Abend betrug der Fettgehalt der Trockensubstanz 27,17% und stieg am anderen Tage auf 27,80%. — Durch die skizzierte Versuchsreihe glaubt Vf., den Wert der Stallprobe überzeugend dargethan zu haben u. gleichzeitig auf die Fehlerquellen aufmerksam gemacht zu haben, welche durch Unregelmäßigkeiten im Stalle entstehen. Es ist gezeigt worden, daß man auch dann der Stallprobe Wert beilegen muß, wenn die Entnahme derselben nicht innerhalb von 24 Stunden nach Entnahme der Marktprobe geschehen kann. (Rev. intern. falsific. 7. 144—45. Memmingen.) **HEFELM.**

A. H. Allen und C. G. Moor, Über den Nachweis von erschöpftem Ingwer. Die Vf. haben zahlreiche Proben von frischem Ingwer u. von solchem, dessen wirksame Bestandteile schon vorher in betrügerischer Absicht extrahiert waren, untersucht und dabei die von DYER und GILBARD (93. II. 606) vorgeschlagenen Unterscheidungs-

merkmale geprüft. Einen besseren Anhalt als die Bestimmung des alkohollöslichen Extraktes giebt die des wasserlöslichen Extraktes, da in letzterem die aromatischen, aber nicht die harzigen Bestandteile des Ingwers enthalten sind. Die Menge der in kaltem W. l. Substanzen variierte in zehn unverfälschten Sorten Ingwer von Jamaika, Cochinchina und Afrika zwischen 8,65 und 15,65% mit einem Mittelwert von 12,12; die in W. l. Asche variierte zwischen 1,41 und 3,05%, ihr Mittelwert war 2,01%. Weder die lösliche Asche, noch der Kaltwasserextrakt für sich geben eine sichere Entscheidung, wohl aber läßt eine Kombination beider Zahlen ein Urteil zu, ob ein Ingwer erschöpft oder unverfälscht ist. (Analyt 19. 124—28. [2/5.*]) BODLÄNDER.

E. G. Clayton, *Notiz über Citronen- und Orangenschale*. Zur Unterscheidung beider betupft man die Schale mit konz. HCl; Orangenschale wird dadurch dunkelgrün gefärbt, Citronenschale wird gar nicht verändert oder etwas gebräunt. (Analyt 19. 134—35. [2/5.*]) BODLÄNDER.

W. Harry Stanger und Bertram Blount, *Die Prüfung hydraulischer Cements*. Bei der Prüfung auf Feinheit des Cementmehles sollte nicht nur darauf geachtet werden, daß die Menge der größeren Teile einen bestimmten Prozentgehalt nicht überschreite, sondern auch, daß ein Mindestmaß allerfeinsten Mehles in dem Cement enthalten sei. — Für die Beurteilung des Cementes giebt das Volum, welches ein bestimmtes Gewicht Cement einnimmt, einen ungenügenden Anhalt, da Cement, dessen wirkliche D. 3,15 ist, nach seiner anscheinenden Raumerfüllung nur D. 1,37 besitzt und daher zufällige Unterschiede in der Art des Einfüllens bei demselben Cement zu großen Einflüssen auf das Gewicht eines Liters haben können. Die Vff. schlagen ein besonderes Volumenometer vor, welches nur einen kurzen Hals hat und 67 ccm faßt; der Hals trägt eine Einteilung von 64—67 ccm. Man füllt mittels einer Pipette 50 ccm Terpentinöl in das Volumenometer, so daß der Hals desselben trocken bleibt, und fügt dann 50 g des Cementes hinzu; durch denselben wird das Terpentinöl in den mit Skala versehenen Teil des Halses verdrängt, und wenn dasselbe z. B. bei 66 steht, so ist D. des Cementes $\frac{50}{66-50} = 3,125$. Ein Vorteil des Apparates vor den gewöhnlichen Volumenometern ist, daß der Hals desselben vor Einfüllung des Cementes trocken bleibt, so daß die Einfüllung keine Schwierigkeiten verursacht. Die *Bindzeit* ist sehr von dem Alter des Cementes abhängig, was bei Streitigkeiten oft übersehen wird; ferner ist die Bindezeit sehr von der Zimmertemperatur abhängig. Die *Festigkeit des Cementes* wird immer mehr an Proben, die mit 3 Teilen Sand angerührt sind, und nicht mehr an reinem Cement festgestellt. — Die Feststellung der Druckfestigkeit wäre logisch richtiger, als die der Zugfestigkeit, doch fehlt es hierfür an geeigneten Instrumenten. Für die Prüfung des Cementes auf Treiben empfiehlt sich die Methode von DEVAL, nach welcher die mit 3 Tln. Cement angerührten Zerreißstücke in W. von 80° erhitzt werden. Guter Cement hat nach zweitägiger Aufbewahrung in W. von 80° dieselbe Festigkeit, wie nach siebentägiger in kaltem W., und nach siebentägiger Aufbewahrung bei 80° hat er dieselbe Festigkeit, wie nach 28-tägiger Aufbewahrung in kaltem W. Schlechter, treibender Cement ist dagegen weit weniger fest, wenn er 2, resp. 7 Tage in warmem, als wenn er 7, resp. 28 Tage in kaltem W. gelegen hat. Die von den Vff. angestellten Vers. bestätigen die Angaben von DEVAL. Hierbei zeigte sich, daß, wenn die Bildung von Schwachbrand vermieden wird, noch Kalkgehalte bis 66,6% in sehr gutem, nicht treibendem Cement vorhanden sein können. Bei der Prüfung nach der Methode von DEVAL muß man sich streng daran halten, daß das W. eine Temperatur von 80° besitzt, da über den Einfluß des W. von anderer Temperatur auf die Zeit, nach welcher eine bestimmte Festigkeit erreicht wird, nichts feststeht. Um konstante Temperatur von 80° zu erhalten, schlagen die Vff. ein Bad vor, in welchem ein äußeres Gefäß, in dem W. kochend erhalten wird, ringförmig das eigentliche Bad

von 80° umgibt, durch die Größe des zwischen beiden Bädern befindlichen Luft-raumes, resp. durch teilweise Ausfüllung desselben mit Sand oder anderen Stoffen, kann man es erreichen, daß, solange das äußere Bad siedet, innen genau 80° herrschen. Die von ERDMENGER vorgeschlagene Probe mit gespannten Wasserdämpfen von 10–40 Atmosphären kann bewirken, daß guter Cement für untauglich angesehen wird. Schon die DEVAL'sche Probe ist für englischen Portlandcement etwas zu streng, und dies gilt noch mehr für die ERDMENGER'sche Probe. Der Magnesiumgehalt wird besser durch Analyse, als durch mechanische Proben festgestellt. (J. Soc. Chem. Ind. 13. 455–63. London Section [7/5.*])

BODLÄNDER.

Carl Otto Weber, *Über die Analyse von Kautschukartikeln*. Der Vf. schlägt auf Grund zahlreicher Versuche und der Untersuchungen von HENRIQUES folgendes Schema vor:

I. Extraktion mit Aceton im SOXHLET'schen Apparat.
Zehnmalige Heberung.

Lösung.	Rückstand. II. Extraktion mit alkohol. Kalilauge.				
Schwefelhaltige Öle aus dem Surrogat. Fettige Öle. Mineralöle. Harzöle. Natürliche Harze. Kautschukharze. Harze, die beim Vulkanisieren entstehen. Paraffin. Freier Schwefel. Gebundener Schwefel.	Lösung.	Rückstand. III. Extraktion mit kaltem Nitrobenzol.			
	Kautschuk-surrogate.	Lösung.	Rückstand. IV. Extraktion mit siedendem Nitrobenzol.		
		Asphalt.	Lösung.	Rückstand. V. Extraktion mit siedendem Wasser.	
			Kautschuk.	Lösung.	Rückstand.
				Stärke. Mehl.	Mineralsubstanz. Freier Kohlenstoff. Faser-substanz.
				Chlor im Surrogat. Schwefel im Surrogat.	Schwefel im Asphalt.

Zur Bestimmung des freien Schwefels in dem durch Aceton erhaltenen Extrakt wählt man denselben mit 20 ccm einer Leg. von reinem Natriumsulfid u. Ätznatron $5 \text{ NaOH} : 15 \text{ Na}_2\text{S} : 100 \text{ H}_2\text{O}$ von bekanntem Schwefelgehalt eine Stunde auf dem Wasserbade, wobei sich der gesamte Extrakt löst. Man verdünnt mit W., fällt die Fettsäuren, die in der Leg. enthalten sind, durch einen geringen Überschuss von Barytwasser, filtriert, wäscht u. bestimmt den Schwefel in einem aliquoten Teil des Filtrats. Nach Abzug des in der angewandten Leg. enthaltenen Schwefels erhält man den freien Schwefel. Der freie Schwefel im Kautschuk hat einen sehr schädlichen Einfluß, hauptsächlich wahrscheinlich deshalb, weil er sich in fein verteiltem Zustande leicht oxydiert und dann ebenso wie Mangan, Kupfer u. fettige Öle die Oxydation auf den Kautschuk überträgt. Zu beachten ist, daß nicht das gesamte Harz eines Präparates dem Kautschuk absichtlich zugesetzt ist, sondern daß ein Teil desselben dem natürlichen Kautschuk beigemengt ist, und ein anderer Teil während der Vulkanisation aus dem Kautschuk entsteht.

Die Schwefelbestimmungen in den nach dem obigen Schema isolierten Bestandteilen erfolgen nach den üblichen Methoden und sind für die Beurteilung der Ware wichtig. Der Surrogatschwefel kann die Erkennung der Art des Surrogats ermöglichen. Der Schwefelgehalt des reinen durch sd. Nitrobenzol (IV.) isolierten Kautschuks muß, wenn das Prod. gut vulkanisiert war, mindestens 2% betragen. — Sehr viel bleibt noch zu thun übrig, damit wir die Ursachen der Zersetzung mancher Kautschukpräparate sicher erkennen können. (J. Soc. Chem. Ind. 13. 476—85. Manchester Section [4/5.*].)

BODLÄNDER.

Technische Chemie.

C. Häussermann u. Wilh. Naschold, *Über die Herstellung von Kaliumchlorat auf elektrolytischem Wege*. Bei der Elektrolyse wss. KCl-Lsg. bildet sich Hypochlorit, bezw. Chlorat, nur durch sekundäre Rk., und zwar durch die Einw. des Cl auf das aus dem Kathoden- in den Anodenraum diffundierte KOH, dies geht aus den Arbeiten von LIDDOCH und TICHOMIROV, HUETER u. a. hervor. Genauere Angaben hierfür geben die Vff. nachfolgend. Die Kathode bestand aus einem viereckigen Kasten aus Eisenblech u. einer dazu passenden Zelle aus PUKALL'scher Masse, in welcher eine Anode aus Retortengraphit, bezw. aus Pt eingesetzt war. Der Anodenraum faßte ca. 0,5 l, der Kathodenraum ca. 1 l. Als Stromquelle wurde Maschinenstrom von 110 V. benutzt, dessen Stärke konstant auf 5 Amp. gehalten wurde. Jeder Versuch dauerte 3 Stunden, es wurden somit stets 15 Ampèrestunden aufgewendet. Der ganze Apparat konnte in ein Wasserbad gestellt u. bis auf 85° erhitzt werden. Nach Beendigung des Verss. wurde der Apparat ausgeschaltet. 100 ccm der Kathodenflüssigkeit wurden nach dem Aufkochen auf 500 ccm verd. Ein Teil mit $\frac{1}{10}$ Normal-HCl u. Methylorange titriert, ein anderer Teil mit H_2SO_4 angesäuert und mit ZnO neutralisiert, und das Cl im Filtrat mit $\frac{1}{10}$ Normal-AgNO₃ bestimmt. In der Anodenflüssigkeit wurde das Gesamtchlor wie oben ermittelt. Der Chloratgehalt durch Versetzen mit überschüssiger $\frac{1}{10}$ Normal-Eisenlsg. und Zurücktitrieren mit $\frac{1}{10}$ Normal-Permanganatlsg. bestimmt. 1 Ampèrestunde entspricht theoretisch $\frac{4,55}{6} = 0,75 \text{ g KClO}_3$, oder 0,208 g KOH. Versuch 1. Anoden- und Kathodenraum wurden mit 10% KCl-Lsg. beschickt bei 15°. Die Anode war eine Platte aus Retortengraphit von 60 auf 125 mm mit 150 qcm wirksamer Oberfläche. Die Stromdichte betrug somit pro 1 qcm 0,033 Amp. Die Spannung am Bade war 4,5—5 V. Nach 3 Stunden enthielt die Anodenflüssigkeit 0,9 g KClO₃; somit lieferte 1 Ampèrestunde 0,06 KClO₃ = 8% der Theorie.

Vers. 2 war wie 1, nur wurde in den Anodenraum 100 g 30%iges KOH so einlaufen gelassen, daß immer schwach saure Reaktion und freies Cl vorhanden war. 1 Ampèrestunde lieferte 0,38 g KClO₃ = 50% der Theorie.

Vers. 3. Hierbei wurden 100 g 30%iges KOH in der Weise in den Anodenraum einfließen gelassen, daß die Fl. stets alkal. Rk. zeigte, u. kein Cl entweichen konnte. Als Anode war ein Platinblech von 105 auf 100 mm mit 210 qcm wirksamer Oberfläche, entsprechend einer Stromdichte von 0,024 Amp. pro 1 qcm verwendet. 1 Ampèrestunde lieferte 67% der Theorie an KClO₃, und außerdem an der Kathode 80% der Theorie an KOH. In 100 ccm der Kathodenflüssigkeit waren auf 2,6 g KOH noch 7,8 g unverändertes KCl enthalten. Der nächste Versuch wurde wie 3, nur wurde der Anoden- u. Kathodenraum mit 24%iger KCl-Lsg. gefüllt, u. die Elektrolyse bei 45°, resp. 85° durchgeführt. Die Ausbeute an Chlorat war dieselbe wie in 3, nämlich 67% der Theorie, an der Kathode bildeten sich 90% der Theorie an KOH. 10 ccm der Kathodenflüssigkeit enthielten nach Beendigung des Verss. 2,9 g KOH auf 24,6 g KCl = 1:8,4. Die Spannung am Bade betrug 3,5, bezw. 3 V.

Aus diesen Vers. ist zu entnehmen, daß man, um KClO_3 im Großen zu gewinnen, konz. und auf 80° erwärmte KCl -Lsg. der Elektrolyse unterwerfen muß. An Stelle der hier verwendeten reinen Kalilauge wird man die durch den Prozeß selbst erhaltene chlorkaliumhaltende Kalilsg. verwenden. Sehr wichtig ist, daß das Diaphragma, chlor- und alkalibeständig ist und geringen Widerstand bietet. Die Vf. haben auch unter denselben Bedingungen NaClO_3 hergestellt. (Chem.-Ztg. 18. 857—58. 9/6.)

MUHLELT.

Claude Vautin, *Die Elektrolyse geschmolzener Salze*. Der Vf. hat die Anwendung drehbarer von nicht leitenden Netzen eingeschlossenen Quecksilberkathoden für die Elektrolyse von Kochsalzlagg. früher vorgeschlagen (94. I. 1039. 1103). Die Kathode nimmt Natrium als Amalgam auf, giebt dieses an W. als Natriumamalgam ab u. geht wieder als Kathode zur Kochsalzlagg. zurück. Indessen hält der Vf. jetzt die Elektrolyse von Legg. von Kochsalz nicht mehr für einen Prozeß, der zur Fabrikation von Soda mit Vorteil angewendet werden kann. Hinderlich sind hierfür namentlich die Größe der nötigen Anlage, die geringe Leitfähigkeit der Lösungen, sowie die schnelle Zerstörung der Kohle. Die Elektrolyse von geschmolzenem Kochsalz bietet dagegen große Vorteile, weil die Spannung zur Zersetzung des geschmolzenen Kochsalzes nur 2 Volt zu betragen braucht, während für die Zersetzung von Kochsalzlagg. $3\frac{1}{2}$ Volt nötig sind; auch ist der Widerstand der Lösung größer als der des geschmolzenen Salzes, so daß dieselbe Menge elektrischer Energie fünfmal soviel Kochsalz im geschmolzenen wie im gelösten Zustande zu zersetzen vermag. Die Entfernung des durch Elektrolyse von geschmolzenem Kochsalz gebildeten Chlornatriums durch Dest. oder durch Aufsaugen des Metalls unter einer Glocke bot manche Nachteile. Dagegen erwies es sich als vorteilhaft, geschmolzenes Blei als Kathode anzuwenden, welches dabei bis 20% Natrium aufnimmt. Für die Ausführung der Elektrolyse mit geschmolzenem Blei als Kathode giebt Vf. zahlreiche, durch Zeichnungen erläuterte Vorschriften. Als Anode dient eine besonders präparierte Kohle. Aus der Bleinatriumlegierung kann durch Behandlung mit W. Natronlauge oder durch Behandlung mit Wasserdampf freies Ätznatron gewonnen werden, während Blei nicht in das Produkt übergeht, sondern in leicht umschmelzbarem Zustande zurückbleibt. Durch Schmelzen des Bleinatriums unter einer Schicht von Ätznatron entsteht nach der Gleichung $\text{NaOH} + \text{Na} = \text{Na}_2\text{O} + \text{H Natriumoxyd(?)}$, aus welchem Natrium-superoxyd gewonnen werden kann. Durch Erhitzen des spröden, leicht pulverisierbaren Natriums mit Blutlaugensalz kann man Cyannatrium erhalten. Durch geeignete Destilliervorrichtungen gelingt es, auch metallisches Natrium aus dem Bleinatrium abzuscheiden. (J. Soc. Chem. Ind. 13. 448—55. Mai. London Section [7/5.].) BODL.

J. Wiarnik, *Über die Konzentration von Alaunmutterlaugen*. Bei der Verarbeitung von eisenhaltigen Alaunerzen (Bauxit, Alunit u. dergl.) häuft sich sämtliches Eisen in den Mutterlaugen an und macht schließlich die Wiederverwendung derselben zur Aufschließung der Erze unmöglich, da die Krystallisationen dadurch verunreinigt, ja sogar gehindert werden. Es gelingt aber, die Laugen von dem größten Teile des Eisens zu befreien, wenn man die Konzentration derselben nicht, wie üblich, bei 40° Bé. unterbricht, sondern bis etwa 50° Bé. treibt. Hierbei ist von Wichtigkeit, daß das Eisen zum größten Teil als Oxydulsalz vorliegt, weil aus stark eisenoxydhaltigen Laugen beim Eindampfen ein gelblich weißer, krystallinischer Nd. ausfällt, welcher neben Eisenoxyd auch Thonerde, Ammoniak und Kali enthält und der Zus. $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ entspricht. Zur Reduktion der Laugen, die nicht vollständig zu sein braucht, verwendet man vorteilhaft dünne Späne von noch grünem Pappelholz, welche in einem hohen Bleisieb in die Bottiche eingebracht werden. Beim Konzentrieren auf 50° Bé. fällt dann das meiste Eisen in Form eines schwarzen, amorphen Bodensatzes nieder, welcher nur aus Eisensalzen

besteht u. mit kleinen schwarzen Kryställchen von schwefelsaurem Eisenoxyduloxyd, $3\text{FeSO}_4 \cdot 2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, durchsetzt ist. (Z. angew. Ch. 1894. 289—90. 15/5.) MEYER.

Friedrich Gruy, *Darstellung von Aluminiumsulfid*. BUCHERER hat gezeigt, daß Aluminiumsulfid zur Darst. von Reinaluminium mittels Elektrolyse sehr geeignet ist. Die Darst. von Al_2S_3 durch Überleiten von Schwefeldämpfen über ein zur Weißglut erhitztes Gemisch von Kohle und Thonerde ist jedoch für die Gewinnung im Großen nicht anwendbar. Ein sehr gutes Bad zur elektrolytischen Zers. von Al_2S_3 erhält man durch Eintragen von Kryolith in geschmolzenes Schwefelnatrium; ökonomischer schm. man Aluminiumsulfat (durch Zers. von Thon mit H_2SO_4 erhalten) mit Fluornatrium zusammen, wobei Kryolith entsteht, und trägt in die geschmolzene Mischung behufs Reduktion des Sulfates Kohle ein. Die geschmolzene Masse kann direkt als elektrolytisches Bad verwendet werden. Da Fluoride, wie auch Natriumsulfid, feuerfestes Material stark angreifen, wodurch die Schmelze verunreinigt wird, so nimmt man die Schmelzung vorteilhaft in einem Flammenofen vor, dessen Herd soweit er von der Schmelze berührt wird, aus Eisen besteht und mit Wasserkühlung versehen ist; es bildet sich dann auf der Oberfläche des Eisens eine die Schmelze schützende Kruste. (Z. angew. Ch. 1894. 290—91. 15/5.) MEYER.

James S. de Banneville, *Versuche über Wolframeisen*. Bei der Analyse eines wolframreichen Wolframeisens beobachtete Vf. einen in Säuren unl. Rückstand, der scheinbar auch durch Aufschliessungsmittel nicht angegriffen u. deshalb für metallisches W angesehen wurde. Später ergab sich, daß eine sehr wolframreiche W-Fe-Legierung zurückbleibt, wenn man wolframreiches Wolframeisen mit Säuren behandelt. Nun ließ Vf. hintereinander folgende Agenzien auf Wolframeisen einwirken: 1. Starke HCl . In der sauren Leg. wurden gel. Fe und gel. W bestimmt. — 2. Schm. des unl. Rückstandes mit einer Mischung von Alkalicarbonat u. Alkalinitrat. — 3. Einw. von AgNO_3 -Leg. auf die ursprüngliche Legierung. Die Resultate von 16 Analysen zeigten, daß die Legierung eine heterogene Beschaffenheit besaß, welche sich übrigens schon makroskopisch kundgab. Eine bemerkenswerte Regelmäßigkeit zeigte die Menge des durch ammoniakal. AgNO_3 -Leg. gel. W, durch Digestion mit neutraler AgNO_3 -Leg. dagegen wurde kein WO_3 abgeschieden, und das gefällte Ag war proportional dem gel. Fe. Aus diesem Vers. folgt notwendig, daß alles W in Form von W-Fe-Legierung zugegen war.

Wurden die im Stahlmörser gepulverten Stücke der Legierung durch ein 60 Maschensieb geschlagen, so l. HCl von D. 1,20 36—38% Fe und 2—3% W. Der unl. Rückstand wurde durch Aufschluß mit Na_2CO_3 völlig zers. und lieferte 18—14% Fe u. 40—46% W. Die größte Menge des W verblieb also im unl. Rückstand, während der größte Teil des Fe durch HCl gel. wurde.

Sodann ließ Vf. AgNO_3 -Leg. einwirken, und zwar: 1. auf metallisches Fe. Fe reduziert neutrale AgNO_3 -Leg. in dem Verhältnis $\text{Fe} : 2\text{Ag}$, 2. auf metallisches W, 3. ammoniakalische AgNO_3 -Leg. auf metallisches W, 4. auf W-Legierung. In neutraler AgNO_3 -Leg. wird W zu WO_3 oxydiert und Ag_2WO_4 gebildet. Ag_2WO_4 wurde in NH_3 gel., mit NH_4SH entlebert und im Filtrat WO_3 bestimmt. Der Rückstand wurde getrocknet, geglüht, durch HNO_3 von Ag befreit, darauf mit Na_2CO_3 u. KNO_3 geschmolzen und in der Schmelze W und Fe bestimmt. Eine andere Anzahl von Proben wurde mit ammoniakalischer AgNO_3 -Leg. direkt oder erst nach Behandlung mit neutraler AgNO_3 -Leg. längere Zeit digeriert. In allen Fällen ergab sich, daß nur eine sehr geringe Menge Ag aus AgNO_3 durch Fe ausgeschieden wurde, so daß Fe in Verb. mit W angenommen werden muß und die Annahme, daß eine Anzahl mehr oder weniger komplexer W-Fe-Legierungen in einer Mutterlange von metallischen Fe gel. sei, zurückzuweisen ist. Übereinstimmend mit dem Verhalten wolframreicher Wolframeisen gegen AgNO_3 ist das bekannte indifferente Verhalten dieser Legierungen

gegen $\text{CuCl}_2(\text{NH}_4\text{Cl})_2$. Fe besitzt also eine sehr starke Affinität zu W, so daß eine Legierung aus beiden wie eine stabile chem. Verb. auftritt. Metallisches W wird von h. Säure fast gar nicht angegriffen, durch Königswasser zu WO_3 oxydiert, wenn man die WO_3 vom unzers. W von Zeit zu Zeit durch NH_3 entfernt. Durch schm. KHSO_4 , NaOH oder Na_2CO_3 und NaNO_3 ist die Oxydation leicht u. vollständig zu erreichen. Die W-Fe-Legierungen spiegeln den Charakter des metallischen W wieder: während h. HCl $\frac{1}{2}$ des Fe herauslöst, geht nur wenig W in Lag.; HNO_3 wirkt ebenso. Nur ein Teil des legierten Fe wird durch Säuren angegriffen. KHSO_4 zers. die Legierung vollständig, Königswasser greift wenig an, weil die entstehende WO_3 vor weiterer Einw. schützt. Hiernach scheint eine komplexe Molekularstruktur vorzuliegen, die durch die empirische Formel Fe_3W_2 nicht gedeckt wird, und die wahre Formel ist wahrscheinlich ein großes Multiplum derselben. (J. Amer. Chem. Soc. 18. 297—308.)

HEFELMANN.

Haans Freiherr Jüptner von Jonstorff, *Ein Beitrag zu den Vorgängen bei Herstellung von fertigem Schweisseisen aus Rohluppen*. Es wird die Analyse von vier Rohluppen u. den dazu gehörigen fertigen Schweisseisen gegeben. Als auffällig sei hervorgehoben, daß der Kieselsäuregehalt der fertigen Schweisseisen durchweg erheblich höher ist, als der der betr. Rohluppen. Diese Thatsache kann nur teilweise durch Aufnahme von SiO_2 aus dem Boden etc. erklärt werden; die Zunahme an Kieselsäure geht natürlich Hand in Hand mit einer erheblichen Abnahme an metallischem Silicium; erstere ist also durch Oxydation aus letzterem entstanden bei gleichzeitiger Reduktion der Metalloxyde der Schlacke, hauptsächlich des Eisenoxydes, eine Annahme, die durch Vergleichung der Bildungswärme der betr. Verb. bestätigt wird. (Österr. Z. Berg-Hütt. 42. 237—38. 19/5. Chem. Lab. d. österr.-alpinen Montengesellsch. in Neuberg.)

MEYER.

J. O. Arnold und A. A. Read, *Versuche über den Zustand, in welchem Kohlenstoff im Stahl existiert*. Die Vff. haben fünf Sorten von gewöhnlichem, ausgeglühtem und gehärtetem Stahl mit 0,06—0,96% C durch Anwendung des Stahles als Anoden in einer verdünnten HCl , D. 1,02 gelöst und das zurückbleibende Carbid untersucht. Es wurde durch diese Unters. die Existenz des von ABEL auf anderem Wege aufgefundenen Carbids Fe_3C bestätigt. Dieses Carbid existiert in zwei Modifikationen, einer von unregelmäßiger Begrenzung und einer krystallinischen. Das erstere ist in Körnern oder sehr kleinen Tafeln durch das Eisen des normalen Stahles verteilt und ist isoliert ein grauschwarzes Pulver. Die krystallinische Modifikation findet sich im gut geglühten Stahl in Form ziemlich großer Tafeln, die schichtenweise angeordnet sind. Sie sind identisch mit den von SORBY beobachteten mkr. Blättchen u. können in Form silberglänzender Täfelchen isoliert werden. Aus hartem Stahl werden bis 92% des Gesamtkohlenstoffes in Form des Carbids isoliert, aus weichem weniger. Der bei der elektrolytischen Zers. des Eisens auftretende Verlust von 8—26% des Kohlenstoffes rührt wahrscheinlich nicht von Zers. des Carbids Fe_3C her, sondern von Zers. eines Subcarbids von geringerem Kohlenstoffgehalt, das namentlich in weichem Stahl existiert und in hartem Stahl nach längerer Erhitzung auf Weißglut. Da der Verlust in gut geglühtem Stahl ebenso groß ist, wie in normalem Stahl, so kann er nicht auf die Ggw. von „Härtungskohlenstoff“ zurückgeführt werden. Der Kohlenstoff in gehärtetem Stahl existiert hauptsächlich als äußerst kohlenstoffarmes Carbid oder in gelöstem Zustande. Beim Isolieren bleibt hauptsächlich ein „Hydrat von Kohlenstoff“ nebst wenig Carbid zurück. Etwa 50% des Gesamtkohlenstoffes gehen bei der elektrolytischen Auflösung verloren. Bei Auflösung einen Stahls mit 1,73% Mangan u. 0,55% C entstand ein gemischtes Carbid der Formel Fe_2MnC_2 . — In der Diskussion bestreitet ROBERTS-AUSTEN nicht die Ggw. des Carbids Fe_3C , glaubt aber, daß die Ggw. das Subcarbids nicht erwiesen sei. BLOUNT hebt die

Notwendigkeit hervor, Stromstärke u. elektromotorische Kraft bei der elektrolytischen Auflösung des Eisens genau zu bestimmen und bestimmte Grenzen derselben innezuhalten. (London Chem. Soc. [3/5.*]; Chem. News 69. 251—52. 25/5.) BODLÄNDER.

G. A. Goyder, *Die Einwirkung von Cyankalium auf Gold und einige andere Mineralien*. Durch die Ggw. von Kupfererzen wird die Extraktionsfähigkeit der Cyankaliumlagg. für Gold beim MAC ARTHUR-FORRESTER-Prozess sehr eingeschränkt, da Kupferlasur, Malachit, gediegen Kupfer, Kupferglanz u. Kupferkies Cyankalium sättigen, während Kupfer in Lag. geht. Schwefelkies scheint in reinem Zustande auf Cyankaliumlag. nicht einzuwirken. Gold u. Silber lösen sich nach mehrfachen Vers. nur in Ggw. von Sauerstoff und entwickeln keinen Wasserstoff. Blei, Wismut, Cadmium, Antimon, Arsen, Zinn und Quecksilber lösen sich in Cyankaliumlag. sehr langsam unter Absorption von Sauerstoff, aber ohne Entwicklung von Wasserstoff. Magnesium löst sich schnell unter Entwicklung von Wasserstoff in 6%iger Cyankaliumlag., dasselbe gilt für Zink, und es ergibt sich hieraus die Notwendigkeit bei der Ausfällung von Gold aus der Extraktionsflüssigkeit, dieselbe nicht länger mit dem Zink in Berührung zu lassen, als zur Ausfällung des Goldes notwendig ist. Kupfer löst sich gleichfalls in Cyankalium schnell unter Entwicklung von Wasserstoff. Auf ein Atom des aufgelösten Kupfers kommt nahezu ein Atom Wasserstoff, woraus folgt, daß das Kupfer als Cyanür in der Lag. enthalten ist. Eisen löst sich in Form von Draht in 6%iger Cyankaliumlag. nicht, wohl aber, wenn es im schwammigen Zustande angewandt wird, wie es durch Reduktion im Wasserstoffstrome aus dem Oxyd gewonnen wird; die Lag. enthält dann das Eisen als Kaliumferrocyanid, und während der Auflösung entwickelt sich langsam aber kontinuierlich Wasserstoff. Auch wenn die Reduktion des Eisenoxys im Kohlenoxydstrome stattgefunden hatte, entwickelte sich Wasserstoff, so daß man also das Auftreten des Gases nicht darauf zurückführen kann, daß etwas davon bei der Reduktion okkluiert worden sei. Kobalt verhält sich ähnlich wie Eisen, wird aber etwas schneller gelöst als dieses. Nickel wird schneller als Eisen und Kobalt, aber weit langsamer als Zink und Kupfer gelöst. Aluminium löst sich in Cyankaliumlag. weit schneller als irgend ein anderes Gas; bei der Auflösung entweichen auf ein Atom gelösten Aluminiums 4,43 Atome Wasserstoff (?). Eine Formel, die das Auftreten von soviel Wasserstoff erklärt, giebt der Vf. nicht, da er erst weitere Vers. anstellen will. Silberglanz wird von Cyankaliumlag. gelöst, und auf Zusatz von HNO₃ zu der Lag. fällt Schwefelsilber wieder aus. Der Vf. glaubt, daß die Gewinnung des Edelmetalle aus den Extraktionslaugen unter den geringsten Cyankaliumverlusten durch Elektrolyse erfolgt. (Transactions of the Australasian Inst. of Mining Eng. 1.; Chem. News 69. 262—63. 268—70. 280—81.)

BODLÄNDER.

H. C. Prinsen Geerligs, *Der Gebrauch von Schwefel in den Zuckerfabriken*. Mit der Anwendung der schwefligen S. in der Zuckerfabrikation kann verschiedenes bezweckt werden: Desinfektion, Entfärbung der Säfte oder Zers. der organischen Kalksalze in den defizierten Säften. Für die ersten beiden Zwecke leistet die SO₂ nur unvollkommene und wenig nachhaltige Dienste. Anwendbar ist sie dagegen zum Entkalken. Sie hat dabei vor der Phosphors. den Vorteil, billiger zu sein u. weniger invertierend auf den Zucker zu wirken, dagegen ist ihre Dosierung nicht so bequem. Die mit SO₂ behandelten Säfte lassen sich später auch gut verkochen und schäumen nicht so stark. Die Anwendung von SO₂ in den Kochpfannen bietet keinen Vorteil. (Sep. v. Vf. Arch. f. Javazuckerindustrie 1894.)

MUEHLBT.

L. Jesser, *Alkalitäten*. Als Ursache der Alkalitätsverminderung beim Konzentrieren der Dünnsäfte bezeichnet Vf.: 1. die Kalksalze, infolge ihrer Umsetzungen mit dem kohlensauren Alkali; 2. die Stickstoffverbindungen, die sich mit den Alkalien unter Abspaltung von Ammoniak umsetzen, wobei das Ammoniak entweicht; 3. das

Vorhandensein Alkali neutralisierender Körper. (Österr.-ung. Z. Zucker-Ind. und Landw. 33. 275—305. 1/6.) SACHSSE.

G. de Astis, *Einwirkung von Calciumsulfat auf die alkoholische Gärung*. Wie vor ihm CHIAROMONTE (93. I. 371) und RAVIZZA (93. II. 847) hat auch Vf. den Einfluß des Calciumsulfats auf die Gärung untersucht u. ist, wenn auch nicht ganz in dem absprechenden Urteile seiner Vorgänger, so doch zu dem Resultate gelangt, daß jener Einfluß unwesentlich u. somit praktisch bedeutungslos ist. (Staz. sperim. agric. ital. 26. 232—45. 7/5.) SACHSSE.

E. Sorel, *Rektifikation des Alkohols*. Vf. giebt theoretische Betrachtungen über diesen Vorgang, die sich an ähnliche, bereits früher angestellte Betrachtungen (vgl. 89. II. 108) anschließen. (C. r. 118. 1213—15. [28/5.].) SACHSSE.

Rinsaud, *Künstlich gefärbte Weine*. Na_2O_2 zerstört den natürlichen Weinfarbstoff vollständig, verändert dagegen Teerfarbstoffe nur wie ein anderes Alkali. Versetzt man 5 g Wein mit 0,10—0,15 g Na_2O_2 , so ist der Wein nach 20 Minuten vollständig entfärbt. Säuert man nun mit Essigsäure schwach an, so erscheint bei künstlicher Färbung die rote Farbe wieder, während die Fl. bei einem Naturwein farblos bleibt. (Rev. intern. falsific. 7. 148.) HEFELMANN.

E. Chuard u. M. Jaccard, *Veränderungen der schwefligen Säure in den Weinen*. Die Weine werden geschwefelt, damit die durch Verbrennung des Schwefels entstandene schweflige Säure, die antiseptische Eigenschaften besitzt, die Entwicklung von im Weine vorhandenen Krankheitserregern hindert. SCHMITT hat gezeigt, daß die SO_2 sich mit dem in Spuren im Weine vorhandenen Aldehyd zu aldehydschwefliger Säure verbindet, deren Geruch angenehm ist, und die keine schädliche Wirkung auf den Organismus ausübt. Für 1 hl Wein sind ca. 6 g Schwefel nötig, welche, zu SO_2 verbrannt und vom Weine vollständig absorbiert, ihm einen Gehalt von 120 mg pro Liter geben würden. Das Maximum des vom Gesetze gestatteten Gehaltes an schwefliger Säure beträgt jedoch 80 mg pro 1 l. In Wirklichkeit geht jedoch nur ein Teil des Gases in Lag. Vff. schwefelten einen Wein mittels der PICTET'schen Fl. Nach 12 Stunden betrug der Gehalt an SO_2 0,101 g pro 1 l und an SO_3 0,139 g pro 1 l. Beim Lagern ging der Gehalt an SO_2 stetig zurück u. betrug nach 3½ Monaten nahezu 0,05 g SO_2 pro Liter, während der Gehalt an SO_3 gleichmäßig steigend zum selben Zeitpunkte 0,251 g betrug. Man kann sagen, daß 3—4 Monate nach dem Schwefeln der größte Teil der freien schwefligen Säure eliminiert ist; daß hauptsächlich gebundene schweflige S. zurückbleibt, die für den Geschmack nicht mehr wahrnehmbar ist. (Chem.-Ztg. 18. 702—3. 12/5.) MUHLERT.

Vinassa, *Über Tessiner Weine*. Vf. legt in mehreren Tabellen die Resultate einer großen Anzahl von Analysen verschieden behandelter Weine von verschiedener Abstammung nieder u. kommt zu folgenden Schlüssen. Im Kanton Tessin ergeben besonders die Spanna- und Bondolareben sehr gute Weine. Zusatz anderer Hefe kann zur künstlichen Verbesserung der Weine dienen, Gefrierenlassen der Weine liefert negative Resultate. Um aus amerikanischen Reben (Korsikatraube) bessere Weine zu erzielen, genügt der Zusatz fremder Hefe nicht, Veredelung dieser Reben durch Pfropfreiser ist durchaus notwendig. (Forschungsberichte über Lebensm. 1. 135—98. 30/4. [3/1.] Lugano.) FROMM.

Barth, *Reifestudien an Traubensäften des Jahrgangs 1892 und 1893*. Vf. bestimmt den Zucker nach ALLIEN-MEISSL unter Benutzung der Tabellen für Invertzucker u. polarisiert dann den mit Bleiessig behandelten Most. Aus Zuckerbestimmung und Polarisation werden die Mengen von Dextrose und Lävulose berechnet. Die Gesamtsäure wird nach HALENKE und MÖSLINGER folgendermaßen bestimmt. 100 ccm Most oder Wein werden mit 2—3 Tropfen 20%ig. Kaliumacetatlsg., 2 ccm

Eg. und 15 g gepulvertem KCl versetzt. Sowohl die Weinsäure des vorhandenen Weinstein, wie auch die freie Säure, endlich die des Calciumtartrats wird nunmehr durch 95% A. (20 ccm für Most, 12—15 ccm für Wein) als Weinstein ausgefällt, 15 Stdn. sich selbst überlassen, abfiltriert, mit einer Lag. von KCl und A. in dest. W. gewaschen und titriert. Aus Gesamtweinsäure, Gesamtalkalität der Asche und wasserlös. Alkalinität der Asche berechnet Vf. die *freie und halbgebundene Weinsäure*, wie auch den *Weinstein* und die *Äpfelsäure*. — Aus den in einer Tabelle niedergelegten Zahlen zieht Vf. folgende Schlüsse. Das Gewicht der Beeren vermehrt sich in einem Monat (Juli, August, September) je um das Doppelte. Im Juli 1892 sind die in den Beeren abgelagerten Zuckermengen noch geringe, erst wenn die Wachstumsenergie nachläßt, wird Zucker in den Früchten abgelagert. Für die Überführung des Zuckers aus den Blättern in die Trauben scheint Kali eine große Rolle zu spielen, da mit der Zuckernahme im Saft auch eine Kalizunahme stattfindet. Im unreifen Traubensaft herrscht die Dextrose vor. Lävulose fehlt anfänglich ganz. Beim Fortschritt der Reife ändert sich das Verhältnis, bei normaler Vollreife ist es 50 : 50. Durch Aschenarmut und Gehalt an freier Weinsäure werden hauptsächlich die Produkte spätreifer Traubensorten charakterisiert. Die freie Gesamtsäure ist von Ende Juli ab in beständiger Abnahme begriffen, welche durch Verdünnung, Neutralisation und Verbrauch hervorgerufen wird. Dem Verbrauch unterliegt am meisten die Äpfelsäure. Die freie Weinsäure fällt während des Reifens durch Baseinwanderung beständig. (Forschungsberichte über Lebensm. 1. 205—11. 30/4. Rufach.)

FROMM.

P. Kulisch, *Gewinnung konzentrierter Moste aus gefrorenen Trauben*. Da beim Gefrieren der Trauben nur das W. zu Eis wird, die übrigen Saftbestandteile aber flüssig bleiben, gelingt es, durch Kelterung gefrorener Trauben in der erst ablaufenden Fl. einen hochkonz. Most auf Kosten des zuletzt ablaufenden Mostes zu gewinnen. Vf. hat solche konz. Weine, welche einem Witterungsumschlag bei der Weinlese von 1890 ihre Entstehung verdanken, analysiert. Die Analysenresultate sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

Wein	Spez. Gew.	in 100 Kubikzentimetern								Polaris., ° Wild
		Alkohol	Säure	Extrakt	Zucker	Kali	Kalk	Magnesia	P ₂ O ₅	
Hattenheimer	1,00786	12,18	0,73	6,69	3,38	0,07	0,013	0,020	0,048	0,207 — 4,3
	1,03953	10,77	1,02	14,06	9,94	0,083	0,019	0,027	0,057	0,244 — 11,6
Geisenheimer	1,00287	12,18	0,96	5,7	1,82	0,064	0,015	0,023	0,044	0,201 — 1,8
Winkeler	1,04570	10,17	1,14	15,6	10,69	6,072	0,017	0,026	0,053	0,205 — 12,1
Johannisberger	1,02358	10,05	0,95	9,77	6,26	—	—	—	0,040	0,2 — 7,8
Bohannisberger	1,02214	10,04	1,04	9,47	5,98	—	—	—	0,051	0,197 — 7,1

(Weinbau und Weinhandel 12. Heft 9; Forschungsber. über Lebensmittel 1. 216 bis 217. 30/4.)

FROMM.

J. B. Readman, *Der Einfluß der Mineralbestandteile des Wassers auf den Charakter des Bieres*. Proben desselben Malzes wurden mit 13 Wässern verschiedener Zus. auf Bier verarbeitet, und der Einfluß der verschiedenen Wässer auf den Verlauf der einzelnen Prozesse und die Eigenschaften des Bieres wurden festgestellt. Zur Anwendung kamen reines W., 10 Proben destilliertes W., deren jedes versetzt war mit je 50 Grains auf die Gallone eines der folgenden Salze: CaCO₃ mit CO₂, CaCl₂, CaSO₄, MgCO₃ mit CO₂, MgCl₂, MgSO₄, NaCl, Na₂CO₃, KNO₃, K₂SO₄; ferner ein mit den Bestandteilen des W. von BOURTON versetztes destilliertes W. u. Edinburgher

Leitungswasser. Die Analysen des angewandten Malzes und der Hopfen werden mitgeteilt, sowie die Beobachtungen über den Einfluß der Zusätze auf die diastatische Wirkung, die Farbe und Klarheit der abfiltrierten und mit Hopfen gekochten Würze, den Verlauf der Gärung, die Klärung, die Farbe, die Zus., den Geschmack, das Aroma, die Haltbarkeit und die Zus. der Biere, sowie über das Gewicht der Rückstände. (J. Soc. Chim. Ind. 13. 367—75. Scottish Section. Edinburgh. [3/4.*]) **BODL.**

P. Petit, Oxydation der Bierwürze. Vf. hat die Mengen von Sauerstoff, Kohlensäure u. Stickstoff bestimmt, welche die Bierwürze zu verschiedenen Zeiten enthalten kann. (C. r. 118. 1055—57. [7/5.*]) **SACHSSE.**

O. Schweissinger, Aromatin. Ein sogenanntes Hopfensurrogat. Aromatin wird von **MATHIAS FRIEDRICH** in Kleinopitz in den Handel gebracht und durch ein Gutachten von **ERWIN KAYSER** in Dresden empfohlen. Das Aromatin, welches mit 12 Mark pro Kilogramm angeboten wird, erwies sich als grob gepulverte *Enianswurzel*, von der das Kilogramm im Großhandel 40—60 Pfennig kostet. (Pharm. Centr.-H. 35. 287. Dresden.) **HEFELMANN.**

L. Aubry, Metallspäne zur Bierklärung. Vf. bespricht die Wirkung der von **KARL MÜLLER** erfundenen und ihm patentierten Aluminiumklärspäne als Klärmittel für Bier. Bei gleicher Oberfläche trat mit Aluminiumspänen allerdings etwas langsamere Klärung ein als mit Holzspänen, dann aber war ein Unterschied im Glanze des Bieres nicht wahrnehmbar. Die Hefe setzte sich an das Metall ebenso fest als an das Holz. Im Geschmack des Bieres war keine Verschiedenheit zu bemerken, und auch der Vergärungsgrad der Biere war nicht verschieden. Eine Leg. von Aluminium beim Lagern von Bier auf solchen Spänen findet so gut wie nicht statt, und der Verwendung der Aluminiumklärspäne ist daher vom hygienischen Standpunkte kein Bedenken entgegenzusetzen. Vom Standpunkte der Reinlichkeit könnte die Verwendung der Aluminiumklärspäne nur gut geheißsen werden, denn die Reinigung ist außerordentlich leicht, während sie bei den Holzspänen sehr umständlich zu sein pflegt, wenn man vollkommen sicher vor einer durch dieselben leicht möglichen Infektion u. Geschmacksbeeinflussung sein will. Neben der Zweckmäßigkeit kommt freilich noch der finanzielle Standpunkt in Betracht, über den nur eine richtige Kalkulation im Betriebe selbst Aufschluß geben kann. (Z. ges. Brauw. 17. 135—58. 11/5.) **SACHSSE.**

Carl Amthor, Einige Notizen über stickstoffhaltige Bestandteile von Würze und Bier. Die Bierwürze enthält im Liter nach Vf. 0,0512—0,0640 Ammoniak, während der Gärung verschwindet der größte Teil des letzteren sehr rasch, und das Bier enthält im Liter 0,0053—0,0413 Ammoniak. — Durch Füllen der Würze mit Bleiessig, Behandeln des Filtrates mit Merkurinitrat, Zers. des Quecksilberniederschlags mit H_2S und Behandlung des Filtrates mit NH_3 , erhält Vf. eine Leg., aus welcher er eine krystallisierende Verb., die bei 210° noch nicht schm., bei 220° verkohlt, abzuschieden vermag. Dieselbe ist nach den Analysen und der Zus. ihres Silbersalzes identisch mit dem *Vernin* von **E. SCHULZE** und **E. BOSSHARDT**. Aus den Mutterlauge des Vernins werden Silbersalze gewonnen, welche sich in *salpetersaures Hypoxanthinsilber* und Silberverb. zerlegen lassen, deren analytische Werte zwischen denen des *Allantoin*-, *Xanthin*-, *Hypoxanthin*- und *Guaninsilbers* liegen. — Durch Behandlung von Gerste oder Biertrebern mit $\frac{1}{2}\%$ NaOH und rasches Filtrieren in verd. HCl gewinnt man ein stickstoff- und phosphorhaltiges Prod., welches unreines *Nuclein* darstellt. Bis zum Verschwinden der sauren Rk. gewaschene Biertreber liefern beim Erhitzen mit W. unter Druck wieder eine stark saure Fl., deren Asche sich an Phosphorsäure ist. Vf. führt die saure Rk. auf die aus dem Nuclein abgewalpene Phosphorsäure zurück. (Forschungsber. über Lebensm. 1. 203—5. 30/4.) **FROMM.**

J. Regensburger, *Anwendung physikalischer Methoden zur Beurteilung von Bier*. Vf. bestimmte im BECKMANN'schen Apparat die Gefrierpunkte von A.-W.-Mischungen und von Bierextraktlagg. von bestimmtem Gehalt. Der Gefrierpunkt des von CO₂ durch Schütteln befreiten Bieres = Gesamterniedrigung liegt tiefer, als die Summe der Erniedrigungen, welche der Extraktgehalt einerseits u. der Alkoholgehalt andererseits des destillierten Bieres hervorrufen. Die Differenz wird hervorgerufen durch die Proteinsubstanzen, welche sich beim Abdestillieren des A. aus dem Bier ausscheiden. Der Alkoholgehalt, welcher sich aus dem Gefrierpunkt des Bierdestillates berechnet, ist größer, als der wirkliche Gehalt, da die mitdestillierten Säuren bei der Gefrierpunkterniedrigung mitwirken. — Durch Messung der elektrischen Leitfähigkeit sucht Vf., die Menge der im Bier enthaltenen Salze zu bestimmen. Da durch Zusatz von Chlornatrium oder Natriumphosphat oder Neutralisation der Säuren mit Magnesia die spezifische Leitfähigkeit sehr vermehrt wird, so betrachtet Vf. eine abnorm vermehrte Leitfähigkeit für einen Fingerzeig, Biere, welche eine solche zeigen, einer eingehenden chemischen Unters. zu unterwerfen. (Forschungsberichte über Lebensm. 1. 217—19. 30/4.) FROMM.

L. Liechti u. J. J. Hummel, *Über das Beizen von Wolle mit Chrom*. Teil IV. (Forta. v. 94. I. 936.) Es wurden Vers. über den Einfluß von Säuren in einem Chromalaunbade beim Beizen von Wolle angestellt. Namentlich wurde der Einfluß von Oxalsäure, Weinsäure und Chromsäure untersucht. Auch wurde die Anwendbarkeit von Chromchlorid, Chromnitrat und Chromfluorid als Beizmittel geprüft. Die Notwendigkeit, Säuren, namentlich organische Säuren beim Beizen zuzusetzen, rührt davon her, daß ein Nd. des Hydroxyds oder eines basischen Salzes auf der Faser verhindert werden muß. Daraus folgt, daß die Faser während des Beizens nicht das Hydroxyd oder basische Salze anzieht, sondern saure Salze. Zuerst scheint die Wolle die Säure des beizenden Salzes anzuziehen, und zur Verhinderung der sonst unvermeidlichen Fällung eines basischen Salzes ist die Ggw. organischer Säuren nötig. Ferner wird durch die organische Säure auch das durch die Wolle abgespaltene Ammoniak neutralisiert. Schon das Aussehen gut gebeizter Wolle deutet nicht auf die Ggw. eines Hydroxyds, sondern eines Salzes. Obwohl während des Färbens ein Teil der Säure aus der Faser ausgelaugt wird, ist es doch wahrscheinlich, daß ein Teil der Säure in Verb. mit dem Farbstoff auf der Wolle zurückbleibt. Wahrscheinlich spielen beim Beizen von Wolle sowohl die Amido-, wie die Carboxylgruppe eine Rolle, indem erstere die Säure, letztere die Base des Beizmittels anzieht, wobei ein saures Salz fixiert wird. (J. Soc. Chem. Ind. 13. 356—67. Yorkshire Section. Leeds [2/4.*].) BODLÄNDER.

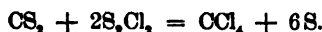
C. F. Cross u. E. J. Bevan, *Die Theorie der Färberei*. DREAPER (94. I. 987) u. WEBER (94. I. 789. 982) haben die Beobachtung der Vff. über die gleichmäßige Färbung von Jute- und Leinwand in eine Lag. von Ferriferricyanid besprochen. WEBER bestreitet, daß dieser Vers. als Beweis für die Hypothese von WITT anzusehen sei, daß die Farbstoffe sich in der Faser im Zustande der festen Lag. befänden. Die Vff. glauben, daß die Annahme eines gelösten Zustandes des Farbstoffes nach der WITT'schen Hypothese nur für das Produkt gelte, nicht aber für den Prozeß des Färbens. Daß der Farbstoff in der Faser gelöst sei, bedeute, daß er sich darin im Zustande der Desaggregation in einzelne Moleküle, wie im Gaszustande befindet, und daraus sei die stärkere Lichtempfindlichkeit des auf der Faser diazotierten Primulins im Vergleich zu dem Diazoprimulin im reinen Zustande zu erklären. Der Prozeß des Färbens habe chemische Ursachen, und die Vff. glauben, darin eine Analogie mit der Bildung von Doppelsalzen oder isomorphen Mischungen zu erblicken, zwischen denen die Vff. keinen Unterschied zu machen scheinen.

In der Diskussion wird eine Erwiderung von WEBER vorgelesen. WEBER meint,

dafs die Vff. die Theorie von WITT ebenso mißverstanden haben, wie dieser die Theorie von VAN'T HOFF. WITT will gerade den Prozeß des Färbens als den Übergang eines Stoffes aus einem Lösungsmittel in ein anderes erklären. Für den Zustand des Farbstoffes in der Faser wäre diese Thatsache überflüssig. (J. Soc. Chem. Ind. 18. 354—56. Yorkshire Section. Leeds. [2/4.*].) BODLÄNDER.

Pokorný, *Notiz über die Entwicklung von Resorcingrün auf baumwollenen, wollenen und seidenen Geweben*. Gewöhnlich geschieht das Färben mit Resorcingrün (Dinitrosoresorcin) in der Weise, dafs man es mittels Eisenbeize auf der Faser fixiert. Es kann nach Vf. aber auch direkt auf der Faser erzeugt werden, indem man das Gewebe mit einer Lag. von Resorcin und einem Eisensalze klotzt und durch eine mit Essigsäure angesäuerte Nitritlag. passiert. Man nimmt 2 Mol. Resorcin auf 1 Mol. Fe_2Cl_6 . Neben dem auf der Faser fixierten Farbstoff entsteht ein Grün, dessen Natrium in W. l. ist. (Bull. Soc. ind. Mulhouse 1894. 116—19.) MUHLERT.

Ed. Ehrmann, *Fortschritte in der Industrie der Farbstoffe im Jahre 1893*. 1. Tri- und Diphenylmethanfarbstoffe. Auf der Tagesordnung stehen hier in erster Linie die Farbstoffe aus der Serie des Patentblaus. Die Höchster Farbwerke bringen zwei neue Marken, A und AJ, erhalten durch Kondensation von m-Amido- oder -oxybenzaldehyd mit Alkylanilinen und von m-Tolylaldehyd mit Benzylanilin. Das Cyanol (CASSELLA) enthält als Komponenten m-Methoxyaldehyd und Benzylanilin, das Gletscherblau (Ges. für chem. Ind.) 1-3-5-Dichlorbenzaldehyd und Monomethylorthotoluidin. Ein neues Malachitgrün derselben Firma entsteht durch Kondensation von Benzaldehyd mit Benzylorthotoluidin. Eine neue Methode, Leukanilinbasen zu Rosanilinen zu oxydieren, besteht darin, sie in Aceton- oder Alkohollsg. unter Zusatz von Essigsäure und Kochsalz mit regeneriertem Braunsteinschlamm zu behandeln. Durch Einw. von Formaldehyd auf NH_2 -haltige Rosaniline wird zuweilen die Echtheit erhöht. Interessant ist, dafs sich in MICHLER'schem Keton durch Erwärmen mit Benzylchlorid CH_2 durch $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ ersetzen läfst. Neue Hydrole werden erhalten durch Kondensation von Nitrobenzaldehyd mit Sulfosäuren des Diphenylamins, Benzyl- und Dibenzylanilins. — Die FEER'sche Rk. zur Darst. von Auramin (Erhitzen des Tetramethyldiamidodiphenylmethans mit Schwefel im NH_3 -Strom) ist auf andere substituierte Amidodiphenylmethane ausgedehnt worden. Leukosauramin wurde mit Phenolen und Oxy-carbonsäuren kondensiert. Zur Darst. von Triphenylmethanfarbstoffen findet Tetrachlorkohlenstoff mit Vorteil Anwendung. Derselbe wird nach einem Patente von MÜLLER und DUBOIS durch Einwirkung von Chlorschwefel auf Schwefelkohlenstoff bei Ggw. von Eisenchlorid gewonnen:



Zu erwähnen sind noch die Farbstoffe aus Benzaldehyd und Diphenylaminsulfosäure aus Amidobenzhydrol und 1,2,4,7- und 1,2,4,6-Naphtylamintrisulfosäure, wobei Elimination der in 4 befindlichen Sulfogruppe statthat. Die Frage nach der Konstitution der Rosanilinfarbstoffe wurde neuerdings wieder lebhaft ventilirt (vgl. 93. II. 437. 646. 684. 809). Über die Arbeiten von LAUTH über Triphenylmethanfarbstoffe aus Dimethylamidobenzoesäuren und von CABO über Oxyaurincarbonensäuren wurde bereits referiert (92. II. 744; 93. II. 1055). In der Rhodaminreihe wurden neue Marken erhalten durch Ätherifikation schon bekannter Rhodamine. Die Diskussion über die Konstitution dieser Farbstoffe und der nahe verwandten Phthaleine wurde ebenfalls lebhaft fortgesetzt u. der direkte Beweis geführt, dafs sie Abkömmlinge des Triphenylmethans sind (93. I. 256). In die Gruppe der Pyronine gehört das sogen. Akridinrot, welches durch Kondensation von Formaldehyd mit Oxyorthotoluidin oder seinem Monoalkylderivat und nachherige Oxydation erhalten wird.

2. Thionine, Oxazine, Azine. Durch Zusammenoxydieren von Thiosulfo-

säuren des Paraphenylendiamins oder des p-Amidodimethylanilins mit Gallussäure in alkal. Lsg. hat NIETZKI beizenziehende Thioninfarbstoffe gewonnen. Eine andere Reihe von Säurefarbstoffen dieser Gruppe entsteht durch Kondensation von β -Naphtochinonsulfosäuren mit substituierten Paradiaminen bei Ggw. unterschwefligsaurer Salze. Dimethyl-p-phenylendiaminthiosulfos. kondensiert sich nach LAUTH mit Dimethylmetamidophenol unter Austritt von H_2SO_4 und H_2S zu Oxazinfarbstoffen, welche dem Methylenblau analog zusammengesetzt sind. Bei Ersatz des Metaamidophenols durch Metaphenylendiamin entsteht der entsprechende Eurhodinfarbstoff. Farbstoffe aus der Gruppe des Capriblaues werden erhalten durch Einw. von Nitrodialkylmetamidoparakresol auf Paradiamine oder solche Amidoazokörper, welche Paradiamine zu liefern vermögen. Aus α -Naphtylaminsulfosäuren wurden neue Nilblauarken erhalten. Neu ist auch das Verf. der Badischen Anilin- und Sodafabrik, Chinondichlorimide mit alkylierten Metaamidophenolen zu behandeln. GRIMAUZ u. CLOËZ haben eine Reihe von Oxazinfarbstoffen dargestellt, ausgehend von Nitrosoderivaten alkylierter Diphenylamine, welche durch Behandeln der letzteren mit salpetriger S. in stark saurer Lsg. erhalten werden. Weiteren Gebrauch gemacht hat man von der Fähigkeit der Oxazine, sich mit Tetraalkyldiamidobenzhydrolen zu neuen Farbstoffen von bisher unbekannter Konstitution zu vereinigen. Die oben erwähnten β -Naphtochinonsulfos. liefern bei Einw. von Nitrosometaamidophenolen Farbstoffe. Das CASSELLA'sche sogen. Neu-Methylenblau GG, erhalten durch Einw. von Dimethylamin auf Meldola-Blau, ist wahrscheinlich ein dimethyliertes Nilblau. Die Oxazine lassen sich auch mit Phenolen zu neuen Farbstoffen kondensieren. Nitrodiäthylanilin giebt mit Gallaminsäure einen im Gegensatz zu dem methylierten Prod. I. Farbstoff, welcher von BAYER unter dem Namen Himmelblau in den Handel gebracht wird. Neue Azinfarbstoffe wurden erhalten durch Kondensation von Chinondichlorimid mit 2 Mol. Paraphenylendiamin, von Nitrosodimethylanilin auf Tetraphenyltetramidodinaphtylmethan und auf sulfonierte m- und p- β -Dinaphtylphenylendiamine (Naphtasinblau von DAHL).

3. Anthracenderivate. Das an sich wertlose Anthrachryson wurde durch Sulfurieren, Nitrieren und Reduzieren der Nitroverb. in wertvolle gelbe, braune, grüne und blaue, beizenziehende Farbstoffe übergeführt. o-Nitroalizarin kann jetzt auch dargestellt werden durch Nitrieren in einer Lsg. von rauchender Schwefelsäure oder durch Nitrieren von Alizarinarsensäureäther, β -Nitroalizarin durch Nitrieren von Alizarinborsäureäther. Unter dem Namen Alizaringranat R kommt α -Amidoalizarin in den Handel. Alizaringrün S ist die Bisulfverb. des Alizarin- α -chinolins. Amidierte Alizarine werden auch erhalten durch Einw. von NH_3 auf Polyoxyalizarine. Aus letzteren entstehen auch durch Nitrieren neue Farbstoffe, welche teilweise wohl der Gruppe der Anthradichinone angehören. Anthraflavinsäure wird durch rauchende Schwefelsäure in graue und blaue Farbstoffe übergeführt. Durch Einw. von Phthal-säureanhydrid auf Chlorbenzoesäure wird Chloranthrachinon gewonnen. Anthracensulfosäuren stellt man jetzt dar durch Einw. von verd. Schwefelsäure (53—54° B.) auf Anthracen.

4. Akridinderivate. Neue Akridinfarbstoffe wurden nach der alten Methode der Kondensation von Metadiaminen mit Aldehyden erhalten. Fluorescein geht durch Behandeln mit NH_3 in das entsprechende Akridin über, dessen Ä. technisches Interesse besitzt.

5. Induline. Paraphenylendiamin mit 1-4- und 1-2-Nitronaphtylamin verschmolzen, giebt ein lösliches Indulin. Die Methode der Darst. von Indulinen aus den entsprechenden Eurhodinfarbstoffen ist auf weitere Repräsentanten dieser Gruppe ausgedehnt. Löslich gemacht können die Induline auch werden durch Acetylierung. Über die neueren FISCHER-HEPP'schen Arbeiten wurde bereits berichtet (98. II. 69. 437. 811). Danach ist das Indazin ein Dimethylphenomauvein. Durch Einw. von

Nitrosophenol auf Diphenylmetaphenylendiamin wird das entsprechende Mauvindon erhalten. Interessant ist der Übergang des Aposafrafrins in Indulin durch Erhitzen mit Anilin. (Forts. folgt.) (Mon. scient. [4.] 8. I. 401—19. April.) MUHLERT.

W. Mac Connell, *Gasgehalt der Kohle*. Über die Ergebnisse dieser Unters., die der Vf. gemeinsam mit HEDSON (93. II. 1010) anstellte, ist schon nach den Mitteilungen des letzteren berichtet worden. (Eng. 57. 144; Österr. Z. Berg.-Hütt. 42. 260—62.) BODLÄNDER.

G. Lunge, *Wassergas in Amerika*. LUNGE hält BREDEL gegenüber (siehe vorstehendes Ref.) daran fest, daß die Gaskohle in den Vereinigten Staaten, besonders im Osten, der für industrielle Verhältnisse in erster Linie in Betracht kommt, verhältnismäßig selten ist, und daß die natürlichen Bedingungen für die Konkurrenz des Wassergases mit dem Retortengase in Amerika viel günstiger für das erstere sind, als in Europa. Die Thatsache, daß schon jetzt in den Vereinigten Staaten $\frac{1}{2}$ allen Leuchtgases Wassergas ist, läßt sich durch die von BREDEL angeführten Geschäftsmanipulationen nicht erklären. LUNGE's Behauptung, daß zur Gasreinigung nur Kalk, nicht Eisenoxyd dient, bezieht sich, wie in der von BREDEL angezogenen Stelle ausdrücklich bemerkt ist, nur auf die New-Yorker Gaswerke. (Z. angew. Ch. 1894. 321. 1/6.) MEYER.

Henri Silbermann, *Über das spezifische Gewicht der Seide in bezug auf ihre Erbsenung*. Es ist praktisch von Wichtigkeit, die sogen. „Erbsenungsmenge“ einer Seide, d. h. ihre Belastung mit fremden Stoffen, welche zur Gewichtsvermehrung, bzw. Verfälschung der fertigen Ware dient, festzustellen. Vf. berichtet über eine neue Methode, welche auf der Ermittlung des spezifischen Gewichtes der Seide, als eines Kontrollmittels für ihre Reinheit, beruht. Zur spezifischen Gewichtsbestimmung ist das Quecksilberdensimeter von BIANCHI geeignet. Dasselbe giebt aber für entbeuerte Seide stets viel niedrigere Zahlen, als bei der Bestimmung mittels der hydrostatischen Wage erhalten werden. VIGNON erklärt diese Differenz aus der starken Porosität der Seide. Während Quecksilber die Faser weder netzt, noch tränkt, dringt Wasser in die Zwischenräume der Fasern ein und erfüllt die Poren, ein Umstand, der das Resultat der spezifischen Gewichtsbestimmung wesentlich beeinflussen muß. Der Quotient aus den Werten, welche nach beiden Methoden erhalten werden, ist also ein Ausdruck für die Porosität der Seidenfaser. Weit bequemer ist die ebenfalls von VIGNON vorgeschlagene Anwendung von chemisch reinem Benzol als Immersionsflüssigkeit für die hydrostatische Wage. Das Gefäß mit der in Benzol getränkten Probe wird, wie üblich, evakuiert, wobei alle in der Seide enthaltenen Gase leicht entweichen, und dann unter die hydrostatische Wage gebracht. Vf. bespricht dann die Methoden, mittels deren man sich eine ungefähre Vorstellung über die qualitative Zus. des Färbemittels, sowie der Erbsenung der Seide machen kann, wobei natürlich eine längere Erfahrung und dadurch erworbene Routine eine wesentliche Rolle spielen, und erläutert zum Schluß durch einige Beispiele die Beziehungen zwischen dem spezifischen Gewicht u. der angewandten Erbsenungsmenge für verschiedene Seidenarten. (Chem.-Ztg. 1894. 744—45. 19/5.) MEYER.

Robert Henriques, *Über die Vulkanisation des Kautschuks*. Der erste und wichtigste Vulkanisationsprozeß ist das Erhitzen mit Schwefel. Allein wie viel Schwefel vom Kautschuk chemisch gebunden ist, wie viel frei darin vorkommt, darüber herrscht völlige Unklarheit. Vf. hat nun drei Sorten besten Paragummi mehrfach mit alkoh. Natron ausgekocht. Sie zeigten vor und nach der Behandlung folgenden Schwefelgehalt:

	A	B	C
Gesamt S . .	6,44%	7,75%	8,24%
Gebundener S .	3,30,,	1,86,,	3,39,,

Durch Lösungsmittel wird der freie Schwefel, sowie der nicht vulkanisierte Kautschuk entfernt, und so wird es möglich, den vulkanisierten Kautschuk zu isolieren. 10 g wurden je 3 Stunden mit 100 g CS₂ bei gewöhnlicher Temperatur extrahiert, dann abfiltriert, getrocknet, gewogen und ein aliquoter Teil weiter auf gleiche Weise behandelt, in dem Rest aber der Schwefelgehalt bestimmt. Schon nach drei Extraktionen war aller überschüssiger Schwefel entfernt und von unvulkanisiertem Gummi nur wenig vorhanden. Es wurden gefunden von gebundenem Schwefel:

	A	B	C
bei Extraktion mit alkoh. Natron . .	3,30%	1,86%	3,39%
„ „ „ Schwefelkohlenstoff	3,72 „	1,72 „	3,59 „

Danach ist es zweifellos, daß in der Behandlung mit alkoh. Natron ein sicheres Mittel vorliegt, um im vulkanisierten Kautschuk den chemisch gebundenen Schwefel zu bestimmen. Die Menge desselben ist eine sehr variable, selbst bei gutem Kautschuk derselben Herkunft. Der Grund dafür, daß der gleiche Kautschuk verschiedene Schwefelmengen chemisch bindet, ist wohl darin zu suchen, daß verschiedene Additionsprodukte von Schwefel und Kautschuk existieren, denen allen die Eigenschaften vulkanisierter Substanz gemeinsam sind.

Die Vulkanisation des Kautschuks mit Chlorschwefel ist neuerdings Gegenstand einer ausführlichen Arbeit von CARL OTTO WEBER gewesen, die in englischer und deutscher Sprache (94. I. 613. 664) vorliegt. (Chem.-Ztg. 18. 701—2. 12/5.)

MUHLERT.

Carl Otto Weber, *Über die Vulkanisation des Kautschuks*. Vf. konstatiert, daß die von HENRIQUES (siehe vorst. Referat) vorgeschlagene Methode zur Extraktion des freien S aus vulkanisiertem Kautschuk mittels alkoh. NaOH befriedigende Resultate giebt, dagegen hält er das von ihm angegebene Verf. der Trennung des von vulkanisiertem Kautschuk gebundenen und freien S nicht für einwurfsfrei. Daß die Menge des im Kautschuk vorhandenen Vulkanisationschwefels keine konstante ist, hat Vf. in seinen früheren Arbeiten bereits nachgewiesen. HENRIQUES giebt Kautschukwaren mit weniger als 1% S als gut an, dies dürfte kaum richtig sein. Die von HENRIQUES vermutete Dissociation des vulkanisierten Kautschuks beim Lösen in freiem Kautschuk und Schwefel, sowie die Wiedervereinigung der Dissociationsprodukte durch kurzes Erhitzen auf 100° zu vulkanisiertem Kautschuk ist falsch und beruht auf einem Beobachtungsfehler.

Der Schwefel ist in den vom Vf. beschriebenen Polyprenchlorosulfiden als Doppelatom enthalten. Chlorschwefel wird in mäßigem Überschuß bei 25° mit Kautschuk stets nur das Additionsprod. C₁₀H₁₆S₂Cl₂ bilden. HENRIQUES irrt sich, wenn er die Entstehung des Disulfids C₁₀H₁₆S₂ aus dem Chlorosulfid, C₁₀H₁₆S₂Cl₂, durch Erhitzen mit Kaliumalkoholat auffällig findet u. an Stelle dessen Wasserstoffaddition erwartet hätte. Ersetzung des Cl durch H ist unter diesen Umständen ein absolute Unmöglichkeit. Die einzelnen Bestandteile des Kautschuks zeigen nach HENRIQUES Unterschiede in ihrem chemischen Verhalten, doch sind dieselben nicht groß, wie er angiebt, sondern sehr gering. Die Einheitlichkeit dargestellter Kautschukderivate zu demonstrieren, ist äußerst schwierig, beinahe unmöglich. Vf. stimmt deshalb mit HENRIQUES überein, daß Formeln dieser Derivate erheblich hypothetische Elemente enthalten, wobei jedoch zu berücksichtigen ist, daß die Formeln, die der Vf. aufgestellt hat, sich auf Additionsprod. beziehen, also auf Körper, in denen das ursprüngliche Molekül des Kautschuks völlig intakt vorhanden ist. (Chem.-Ztg. 18. 837 bis 838. 6/6.)

MUHLERT.

Prompte
Bedienung

Thüringische Glasinstrumentenfabrik

von Alt, Eberhardt & Jäger,
Ilmenau in Thüringen.

Reelle
Preise

Eigene Hohlglasshüttenwerke,

Glasschleiferei, Lampenbläsereien,

Thermometer- und Holzwaarenfabriken — Mechanische Werkstatt,

◆ Schriftmalerei und Emaillieranstalt. ◆

Spezialität:

Grosse Glaskörper

(Glocken, Flaschen) bis 40 Liter Inhalt.

Apparate

für alle speziellen Untersuchungen der Technik.

Aräometer

amtlich geprüft für Wissenschaft und Technik,

Lager von Glasgefässen

für naturwissensch. Museen, Apotheken, Laboratorien.

Vollständige Einrichtungen von chemischen Laboratorien.

Naturwissenschaftliche Apparate und Utensilien.

Bakteriologische, gasanalytische, bodenkundliche, chemische, physikalische u. mikroskopische Glasapparate.

Amtlich geprüfte Thermometer aus Jenaer Normalglas, sowie Kochflaschen u. Kochbecher aus Jenaer Gerätéglass.

Chemische u. Ärztliche Thermometer

mit Prüfungsscheinen.

☛ *Sämtliche Apparate werden auf das Exakteste nach neuesten wissenschaftlich. Prinzipien ausgeführt und vor dem Versand auf ihre Brauchbarkeit im eignen Laboratorium geprüft.* ☛



Verlag von LEOPOLD VOSS in Hamburg, Hohe Bleichen 34.

Soeben erschienen:

DIE CAUSALE BEHANDLUNG DER

TUBERCULOSE.

EXPERIMENTELLE UND KLINISCHE STUDIEN

VON

EDWIN KLEBS.

MIT EINER PHOTOGRAPHURE, SIEBEN FARBEN- UND NEUNZEHN KURVENTAFELN
VIER FIGUREN-IM TEXT UND EINER STATISTISCHEN BEILAGE.

Preis gebunden M. 30.—.

Ihrer Königlichen Hoheit
der Grossherzogin Luise von Baden
gewidmet.

Durch die meisten Buchhandlungen des In- und Auslandes zu beziehen. Digitized by Google

Platinschmelze und Platinaffinerie

der Tentelew'schen chemischen Fabrik bei St. Petersburg. [14]
Chemisch reines Platin in Barren, Blech, Draht (hart oder weich), Tiegel, Schalen,
Konzentrationsgefäße für Schwefelsäure und sonstige Geräte, auch nach Zeichnung.
Platinbruch wird in Zahlung genommen. — Adresse:
Tentelew'sche chemische Fabrik, St. Petersburg.

Ausstellung Erfurt 1893
grosse goldene Staatsmedaille.

Glas-Apparate und -Instrumente

für Chemie und Technik.

Fritz Fischer & Röwer,
Stützerbach i. Thür. [103]

Verlag von **Leopold Voss in Hamburg, Hohe Bleichen 34.**

Handbuch der organischen Chemie.

Von

Dr. F. Beilstein,

Mitglied der Kaiserlichen Akademie der Wissenschaften zu St. Petersburg,
Professor der Chemie am Technologischen Institut daselbst.

Dritte Auflage.

In Lieferungen zum Preise von je **M. 1.80.**

(Seeben erschien Lieferung 84.)

„Universal“-Knet- und Misch-Maschine.

Patent Werner-Pfleiderer. [93]



Schutzmarke.

Beste Maschine für alle in der chemischen, pharmazeutischen und keramischen Industrie vorkommenden Mischungen, Knetungen, Malazierungen, Incorporierungen, Emulsionen etc.

Ferner Spezialitäten:

Walzwerke, Pressen, Pillenmaschinen, Siebmaschinen etc.

Werner & Pfleiderer,
Cannstatt — Berlin — Wien — Paris — London.

Pa. Referenzen. Patente in allen Ländern.

69 nur höchste Auszeichnungen. Chicago 1893: 2 Medaillen, 6 Diplome.

Prospekte gratis und franco. Versuche werden kostenlos vorgenommen.

Central-Blatt.

Vollständiges Repertorium

für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie.

Redaktion: Professor Dr. Rudolf Arendt
in Leipzig-Gohlis, Sidonienstrasse 7, I.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Dr. G. BODLÄNDER in Clausthal i/H. — Dr. E. FROMM in Freiburg i. B. — Dr. HEFFELMANN in Dresden. — Prof. Dr. JANSSEN in Agram. — Dr. RICH. JOS. MEYER in Berlin. — Dr. F. MUEHLERT in Prag. — Prof. Dr. W. NERNST in Göttingen. — Prof. Dr. F. NIRS in Hohenheim. — Prof. Dr. R. SACHSE in Leipzig. — Dr. A. SAUER in Heidelberg. — Dr. V. WACHTER in Nördlingen. — Dr. A. WIHTOL in St. Petersburg.

Verlag von LEOPOLD Voss in LAMMUNG, Hohe Bleichen 34.

LXV. Jahrgang (IV. Folge. VI. Jahrgang) Band II.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände.

Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben. Preis des Bandes 30 Mark.

Inhalt: Apparate. J. Baumann u. William Horn, Vakuumwasserbad für Temperaturen von 100° und darüber etc. 137. — Victor Gernhardt, Neue Siedegefäße 137. — Georg W. A. Kahlbaum, Selbstthätige, stetig wirkende Queckkalberluftpumpe für chemische Zwecke 137.

Allgemeine und physikalische Chemie. Freundler, Das Rotationsvermögen gelöster Körper 139. — C. Dieterici, Über die Beziehung von Gefrierpunktsdepression und osmotischem Druck von Lösungen 139. — W. Kawalki, Unters. über die Diffusionsfähigkeit einiger Elektrolyte in Alkohol 140. — Harry C. Jones, Die Resultate der Messungen der Gefrierpunkte verdünnter Lösungen 140. — Spencer Umfreville Pickering, Prüfung einiger Eigenschaften von Chlorecalciumlösungen 141. — Ulrich Dühring, Einige berichtigte Bemerkungen zu dem Referat in Nr. 23 dieses Blattes etc. 141. — W. Nernst, Bemerkung zur vorstehenden Berichtigung 142. — M. Carey Lea, Neue Methode zur Bestimmung der relativen Affinität gewisser Säuren 142. — Bernhard Neumann, Das Potential des Wasserstoffs etc. 143. — G. H. Bailey, Verflüchtigung von Salzen während der Verdampfung 145. — J. W. Brühl, Berichtigung 145.

Organische Chemie. A. Brochet, Einwirkung von Chlor auf Isobutylalkohol 145. — Wilhelm Traube, Über Isonitramine 146. — Arthur Lachmann u. Johannes Thiele, Über einige Nitramine der Harnstoffgruppe 147. — Delépine, Einwirkung von Methylchlorobromid auf Ammoniak in methylalkoholischer Lösung 147; Einwirkung von Methylchlorid auf Ammoniak in alkoholischer Lösung 147. — Charlotte F. Roberts, Die blaue Jodstärke 147. — G. de Chalmot, Die natürlichen Oxycellulosen 148. — C. Matignon, Die Energie, die im Organismus durch die Verbrennung der Eiweißkörper erzeugt wird 148; Harnsäurehydrat 149; Metallderivate des Formyl- und Acetylharntoffs etc. 149; Neue Harnstoffsalze 149. — Et. Barral, Darstellung von α -Hexachlorphenol 150. — A. Béhal u. E. Choay, Krystallisiertes Guajakol 151. — A. Combes, Synthese von Hexamethylen-derivaten etc. 151. — G. Ciamician und P. Silber, Synthese des Benzophloroglucin-trimethyläthers 151. — H. v. Pechmann und L. Vanino, Darstellung von Acylsuperoxyden 152. — Massol, Thermische Unters. der Nitrobenzoesäuren 152. — Paul Sisley, Darstellung der Acetylallantoin-äure etc. 152. — Edmond Hitzel, Die sauren Sulfate des Anilins etc. 153. — W. Lossen, Eine Reaktion der Dihydroxamsäuren 153. — H. J. F. de Vries, Phenylhydrazin-formiat, -laktat etc. 153. — M. Jaffé, Über das Benzidinseifenöl 153.

E. Grimaux, Laborde u. Bourru, Die Homologen des Chinins 154. — Alfred Einhorn u. Richard Willstätter, Über die technische Darstellung des Cocains etc. 154. — A. Reyckler, Ylang-Ylangöl 155. — C. Phisalix, Der rote Farbstoff von *Pyrrhocoris apterus* 155.

Physiologische Chemie. Hutchinson u. Patterson, Zusammensetzung der Baumwollpflanze 155. — Prove, Stickstoffnahrung der Erbsen 155. — Walfried Engel, Über eine Methode der fraktionierten Fällung der Eiweißkörper des Bluteserums 155. — V. C. Vaughan u. Mc. Clintock, Die Natur der bakteriziden Bestandteile des Bluteserums 156. — E. Hübner, Über den Einfluß der Halogensäuren auf die Pepsinverdauung 156. — A. Samojloff, Bestimmung der fermentativen Kraft von Flüssigkeiten, welche Pepsin enthalten, nach der Methode von Mett 156. — K. Schumann, Der Einfluß des Chlorkaliums etc. auf die Stickstoffausscheidung beim Menschen 157. — A. Béchamp, Gibt es eine Verdauung ohne Fermente? 157. — K. Bülow, Glycerinphosphorsäure 158; Verhalten einiger Benzaldehydderivate etc. 158. — A. Calmette, Kenntnis des Schlangengiftes 158. — O. Loew u. M. Tsukamoto, Über Giftwirkung des Dicyans 159.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie. Emil Wiener, Luftuntersuchungen in Kasernenräumen 159. — E. Klein, Über das System Hermite 159. — Adolf Klett, Die Frage der Flußverunreinigung 160. — Th. Bokorny, Die Beteiligung chlorophyllführender Pflanzen an der Selbstreinigung der Flüsse 160. — Werner Kümmler, Einige die Filtration des Wassers betreffende Fragen 161. — J. König u. A. Bömer, Beschaffenheit der Luft in Baumwollspinnereien 161. — J. Mayrhofer, Zur Entkeimung des Flußwassers 161. — Rudolf Hefelmann, Über Ätzkalk enthaltendes Brunnenwasser 162. — A. M. Villon, Asiatisches Brot 162. — E. W. Waldman, Cremor tartari-Ersatzmittel: ihre Chemie und Analyse 162. — H. Weigmann, Fortschritte auf dem Gebiete der Milchbakteriologie etc. 163. — H. Weigmann u. Gg. Zirn, Über seifige Milch 163. — Giuseppe Sartori, Verhinderung des Ergrünes des lombardischen Käses 163. — E. von Freudenreich, Versuche, das Blähen der Käse durch Salzzugaben zu hindern 164. — Charles M. Blades, Chesterkäse 164. — Valerian von Kleckl, Unters. über das Ranzigwerden etc. der Butter 164; Über einige aus ranziger Butter kultivierte Mikroorganismen 165. — E. Hess u. Alfr. Guillebeau, Zur infektiösen Agalaktie der Ziegen 165. — Heinrich Trillich, Die „Manipulationen“ am gebrannten Kaffee 165. — Fälschung von Weinen 166. — Fälschung von Reismehl 166. — T. F. Hanausek, Über einige gegenwärtig im Wiener Handel vorkommende Gewürzfälschungen 166.

Pharmazeutische Chemie. R. Huguet, Offizinelle Phosphorsäure 167. — Léo Vignon, Haltbarkeit verdünnter Sublimatlösungen 167. — E. Mylius, Neue Unreinheiten in *Calcaria carbonica* etc. 167. — Theod. Salzer, Zu acidum phosphoricum 167. — Vasselon 167. — A. Tschirch, Versuch eines natürlichen Systems der sog. „neuen Arzneimittel“ 167. — G. Pellizzari u. G. Cuneo, Urazol etc. 168. — Kurt Wolf, Über Desinfektion mit Sapokresol 169. — A. Trillat, Über das Formol 169. — W., Zur Unterscheidung der Pflanzenwache 169. — Th. Schlösing fils, Darstellung von nikotinreichen Produkten 170. — Adolf Conrady, Über Galbanumharz 170. — Niederstadt, Weinbeurteilung 170. — Oskar Liebreich, Der Chlorgehalt des *Adeps lanse* 170.

Agrikulturrechemie. F. Strohmeyer, H. Briem und A. Stift, Über den Nährstoffverbrauch etc. der Zuckerrübe im zweiten Wachstumsjahre 170. — Aimé Girard, Vermehrung der Ernten durch Einverleibung starker Gaben von Schwefelkohlenstoff in den Boden 171. — v. Liebenberg, Düngungsversuche zu Hafer und Gerste etc. 172. — E. v. Proskowetz jun., Düngungsversuche zu Futterrüben etc. 173. — Max Fischer, Die wirtschaftlich wertvollen Bestandteile im Roggenkorne etc. 173. — Märcker, Unters. der Vegetationsstation in Halle a. S. 174. — H. Weiske, Beeinflussen die in Vegetabilien vorkommenden Fermente die Ansnutzung der Nahrung im Organismus 175.

Analytische Chemie. Dioscoride Vitali, Die schweflige Säure als Mittel für indirekte maßanalytische Bestimmungen 175. — F. Gantter, Apparat zur Herstellung von 50 mm Wasserdruck etc. 176. — Carl Kippenberger, Kritische Studien der Methoden der Kohlensäurebestimmung in Trink- und Mineralwässern etc. 176. — Th. Fleitmann, Quantitative Bestimmung der gewöhnlichen Beimischungen des im Handel vorkommenden Reinnickels oder Walznickels 177. — Felix Oettel, Elektrolytische Bestimmung des Kupfers in ammoniakalischer Lösung 177. — C. Ipsen, Unters. über die Bedingungen des Strychninnachweises bei vorgeschrittener Fäulnis 178. — H. R. Procter, Qualitative Bestimmung von Gerbmateriale 178; Bestimmung von Gerbstoffen 178. — C. Smith, Bestimmung von Furfural 178. — G. Morpurgo, Methoden der quantitativen Bestimmung des Ricinusöles 179. — Ed. Nihoul, Gewichtsanalytische Methoden zur Bestimmung reduzierender Zucker etc. 179. — William E. Kunze, Zur quantitativen Trennung von Theobromin etc. 179. — H. Schjerning, Quantitative Trennung der in Bierwürze enthaltenen stickstoffhaltigen organischen Verb. 179. — Viktor Vedrödi, Die Zersetzung der Albuminate etc. 181. — Rudolf Hefelmann, Unters. von Bleiweiß in Öl 181.

Patente 182.

Chemisches Central-Blatt.

1894 Band II.

Nr. 3.

18. Juli.

Apparate.

J. Baumann u. William Horn, Vakuumwasserbad für Temperaturen von 100° und darüber nebst einer Notiz über die Bestimmung des Wassers in Sirupen. Wegen der Feuergefährlichkeit des als Heizflüssigkeit von HERZFELD vorgeschlagenen Toluols verwenden die Vff. zur Erreichung höherer Temperaturen einen Trockenschrank, in welchem W. unter Druck erhitzt wird, während der Trockenraum evakuiert werden kann. Durch ein Ventil mit verschiebbarem Gewicht läßt sich der Druck, unter dem das W. kocht, so regulieren, daß jede beliebige Temperatur von 100 bis 115° konstant innegehalten wird. Die Prüfung des Apparates erfolgt am einfachsten durch Verbindung mit der Wasserleitung, deren vollen Druck der Apparat aushalten muß. (Chem. News 69. 245—46. 25/5.)

BODLÄNDER.

Victor Gernhardt, Über neue Siedegefüße. Zur Vermeidung des Siedeverzuges benutzt Vf. anstatt der BECKMANN'schen Siedekolben mit eingeschmolzenen Pt-Stiften solche mit kurzen Stiften aus rotem Einsmelzglas. Bezugsquelle: MAX KÄHLER und MARTINI, Berlin W. (Derartige Siedekolben sind von ERNST BECKMANN bereits seit Jahren benutzt worden. D. Ref.) (Z. anal. Chem. 33. 344—45. Pabianice Russ. Polen; Z. angew. Ch. 1894. 328. — C. 94. I. 945.)

HEFELMANN.

Georg W. A. Kahlbaum, Selbstthätige, stetig wirkende Quecksilberluftpumpe für chemische Zwecke. Bis jetzt begnügte man sich im allgemeinen damit, bei Destillationen im Vakuum die Luftverdünnung bis zur Wirkungsgrenze der Wasserluftpumpen zu treiben. Der vom Vf. konstruierte Apparat läßt eine schnelle u. mühevolle Evakuierung über diese Grenze zu, dient dem Arbeiten im chem. Laboratorium und erreicht beim Durchleiten von Luft eine Verdünnung von 0,1 mm. Hierbei zeigt sich, welch außerordentlichen Einfluß das Fortschaffen der letzten Millimeter Druck auf die Siedetemperatur hat. So beträgt z. B. bei Benzylalkohol die Abnahme von K. bei dem Sinken des Druckes von 760 mm auf 50 mm nur 80°, während die Erniedrigung von K. bei den letzten 9 mm (von 10 mm auf 1 mm) noch ca. 32° beträgt.

In zwei Tabellen stellte Vf. die Siedetemperaturabnahme (bei 50 mm, 10 mm, 1 mm und 1 mm) und die Siedepunkte (bei 760, 50 und 10—1 mm) eine Reihe von Körpern zusammen.

Der Apparat besteht aus zwei gesonderten, auf einem Gestell vereinigten Teilen, der eigentlichen Pumpe und dem Quecksilberhebeapparat. Die Pumpe besteht aus dem Fallrohr *F* mit dem erweiterten Teile *K*. In diesen mündet die Düse *d* des Quecksilberzuflußrohres *a b*. Von *K* zweigt sich seitlich ein zum Destillationsapparat führendes Rohr *ab*, welches das Manometer *M* und den Hahn *H* trägt. Bei *a* ist ein birnenförmiger Luftfang *L*, in welchen das Zuflußrohr hakenförmig gekrümmt zu *a* hineinreicht. *F* mündet in die Vorlegeflasche *V* unter Quecksilber, welche bei *m* einen Stutzen zum Ablauf des übergeflossenen Quecksilbers trägt. *L* ist mit dem Quecksilberreservoir *R* durch einen mittels der Klemme *K'* verschließbaren dickwandigen Kautschukschlauch verbunden.

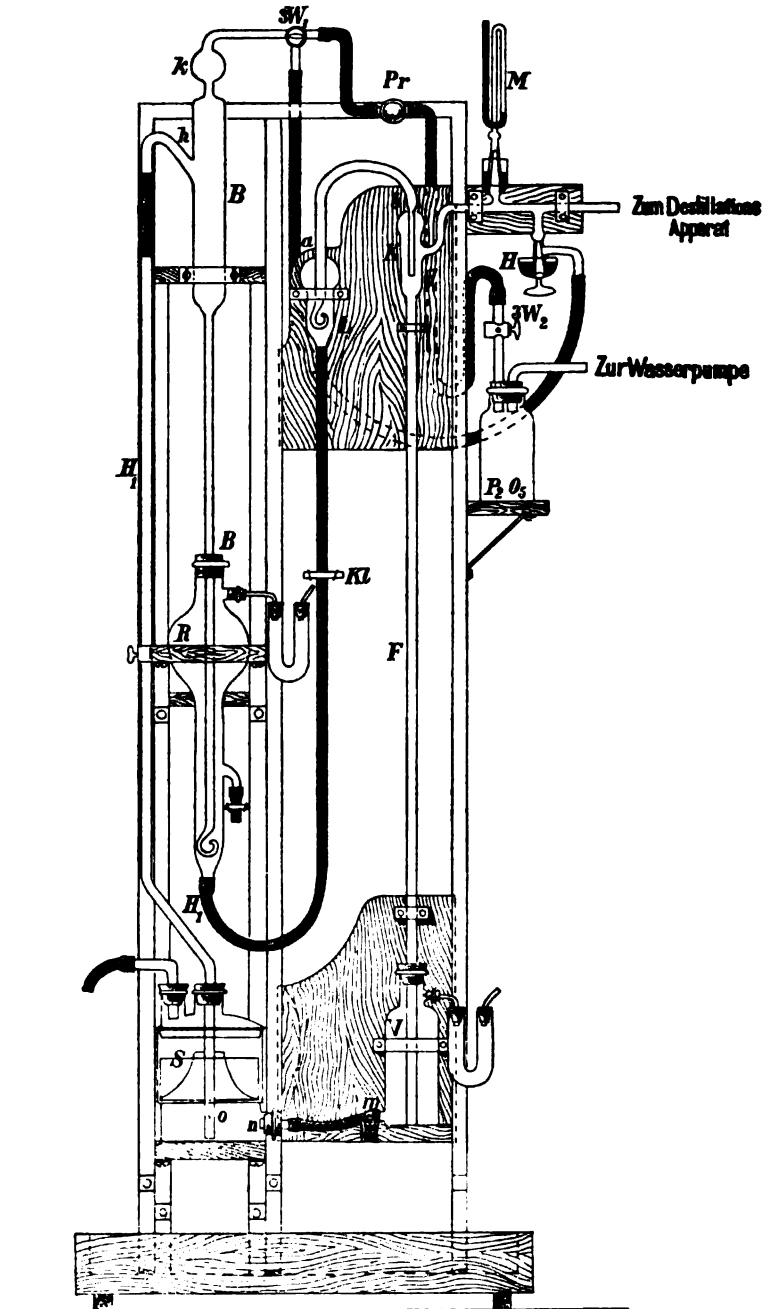


Fig. 4.

Der Quecksilberhebeapparat besteht aus dem Sammelgefäß *S*, welches über *n* mit *V* durch einen Gummischlauch von dem unteren Stutzen *n* aus verbunden ist.

Durch den mittleren Stutzen des Deckels von S führt das Heberrohr H_1 (mit einer kleinen Öffnung O ca. 3 cm über dem unteren offenen Ende) zu dem oberen erweiterten Teile des Barometerrohres B , resp. der seitlichen Abzweigung h desselben. An B ist eine Kugel k angeschmolzen, von welcher ein Rohr zu dem Dreiweghahn $3W_1$ führt. Der wagerechte Arm dieses Hahnes führt über den Präzisionshahn Pr zur Regulierung der Saugethätigkeit der Wasserluftpumpe) und einen zweiten Dreiweghahn $3W_2$ zu der Trockenflasche P_2O_5 , von welcher ein zweites Rohr zur Wasserluftpumpe leitet. Der senkrechte Arm von $3W_1$ ist mittels Gummischlauches mit dem Hahn H verbunden. Chlorcalciumröhren sind an geeigneten Stellen vorgelegt, und außerdem zur Trockenhaltung des Quecksilbers das Gefäß S mit einem Einsatz zur Aufnahme von P_2O_5 versehen.

Bei Benutzung des Apparates wird derselbe zunächst unter Ausschaltung des Sammelgefäßes S durch Evakuieren und Füllen mit trockener Luft getrocknet, dann werden R bis zum Hals und V bis m durch die seitlichen Stutzen mit Quecksilber gefüllt, dann Kl geschlossen, $3W_1$ so gestellt, daß die Pumpe, der Destillationsapparat und die Trockenflasche mit der Wasserpumpe kommunizieren. Es wird nun mittels letzterer möglichst ausgepumpt, dann H geschlossen, Kl geöffnet und $3W_1$ so umgeschlagen, daß die Wasserpumpe über k mit B und H_1 kommuniziert. Das Quecksilber steigt aus B nach L , fließt über $a b$ nach F in V über u beginnt zu pumpen, indem es beim Fallen aus der Düse Luft mitreißt. Von V fließt das Quecksilber über n in das Sammelgefäß S .

Da durch O Luft unter gewöhnlichem Druck in H_1 eintritt, und dieselbe sich entsprechend der durch die Wasserluftpumpe erzielten Verdünnung ausdehnt, so hebt sie das in H_1 befindliche Quecksilber, so daß dieses durch h nach B gelangt. In H_1 befinden sich demnach fortwährend in starker Bewegung befindliche Säulen von abwechselnd verdünnter Luft und Quecksilber, deren Gesamthöhe die Barometerhöhe weit übersteigt. In B wird die Luft durch k von der Wasserluftpumpe abgesogen, das Quecksilber fällt auf das in B befindliche Barometer, füllt R und nimmt dann wieder seinen Weg über $a b$ nach F , V und S , um von hier seinen Kreislauf wieder zu beginnen. Das hierbei stattfindende kontinuierliche Pumpen macht den Apparat besonders für Destillationszwecke tauglich. Den durch Druckschwankungen verursachten Schwankungen der Leistung der Wasserpumpe geht der Apparat selbstthätig nach. Ein Zurücksteigen des Wassers ist durch das Nachströmen von Luft durch O angeschlossen.

Der Apparat verlangt keine subtile Behandlung, da er wenig zerbrechlich und leicht zu reinigen ist. Derselbe wurde im September 1891 patentiert und ist bei KARL KRAMER in Freiburg i. B. u. LENOIR & FORSTER in Wien käuflich zu haben. Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 1386—94. 11/6. [8/5.] Basel.) WACHTER.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Freundler, *Das Rotationsvermögen gelöster Körper*. Wenn die *Lsg.* eines aktiven Körpers keine kryoskopischen Anomalien zeigt, so ändert auch nach dem Vf. das Lösungsmittel das Rotationsvermögen des Körpers nicht. Wenn das Lösungsmittel nicht das Rotationsvermögen des aktiven Körpers ändert, so sind der Wert $[\alpha]_D$ und die kryoskopischen Zahlen von der Konzentration unabhängig. Ändert aber das Lösungsmittel das Drehungsvermögen, so schwankt auch $[\alpha]_D$ mit der Konzentration. (Boll. Soc. Chim. Paris [3.] 477—80. 5/6.) SACHSSE.

C. Dieterici, *Über die Beziehung von Gefrierpunktsdepression und osmotischem Druck von Lösungen*. In Fortführung seiner früheren Darlegungen leitet der Vf.

die Beziehungen streng ab, welche zwischen der Gefrierpunktserniedrigung beliebig konzentrierter Legg. in beliebigen Lösungsmitteln und dem osmotischen Druck bestehen. Die von ARRHENIUS angenommene Proportionalität zwischen beiden Größen bis zu Depressionen von 10° besteht nur für solche was. Legg., welche keine Verdünnungswärme besitzen. In der Formel des Vfs.:

$$\pi_0 = J(S_0 + v_0) \frac{\vartheta_0 - \vartheta'}{\vartheta'} - \frac{1}{2}(c_w - c_s) \vartheta_0 \left(\frac{\vartheta_0 - \vartheta'}{\vartheta'} \right)^2 + \frac{1}{2}(c_w - c_s) \vartheta_0 \left(\frac{\vartheta_0 - \vartheta'}{\vartheta'} \right)^3$$

bedeuten π_0 die osmotische Arbeit, ϑ_0 die Gefriertemperatur des Lösungsmittels, ϑ' die der Legg., J das mechanische Äquivalent der Wärme, S_0 die Schmelzwärme bei ϑ_0 , v_0 die Verdünnungswärme, $c_w - c_s$ die Differenz der spezifischen Wärmen des Lösungsmittels im festen u. flüssigen Zustande. Die Größe v_0 darf auch bei großen Verdünnungen nicht vernachlässigt werden, da sie von der Masse der Legg. unabhängig ist und die Wärme bedeutet, welche auftritt, wenn man eine Lösungsmenge, welche bei der gegebenen Konzentration die Gewichtseinheit des gelösten Körpers enthält, mit der Gewichtseinheit des Lösungsmittels verdünnt. Nach dieser Formel berechnet der Vf. aus den für was. Legg. von Chlornatrium und Chlorkalium von RÜDORFF und COPPET gefundenen Gefrierpunktsdepressionen die Werte von π , und vergleicht dieselben mit den Werten, welche sich aus des Vfs. Dampfspannungsmessungen nach der Gleichung von VAN'T HOFF ergeben. Die Zahlen zeigen bis zu den größten beobachteten Depressionen (21,45° bei NaCl und 12,15 bei KCl) sehr befriedigende Übereinstimmung. Dasselbe gilt für Chloralciumlegg., bei welchen der Vf. die Bestimmungen der Gefrierpunktserniedrigungen von RÜDORFF und von PICKERING zu Grunde legt. Hier gilt ausgezeichnete Übereinstimmung noch bei 47,90° Depression. Es läßt sich also aus guten Gefrierpunktabbeobachtungen nach der angegebenen Gleichung die osmotische Arbeit mit der gleichen Sicherheit auch bei sehr hohen Konzentrationen berechnen, wie aus guten Dampfspannungsbeobachtungen. Das zweite u. dritte Glied der Gleichung übt noch einen erheblichen Einfluß aus. Nur für wässerige Legg. kompensieren sich zufällig bis zu Depressionen von 10° der Einfluß der Lösungswärme u. der Einfluß des zweiten Gliedes der Gleichung annähernd. (WIEDEMANN's Ann. 52. 263—74. März.) BODLÄNDER.

W. Kawalki, *Untersuchungen über die Diffusionsfähigkeit einiger Elektrolyte in Alkohol. Ein Beitrag zur Lehre von der Konstitution der Lösungen.* Es wurde die Diffusionsgeschwindigkeit von Legg. von NaJ, LiCl, $KC_2H_3O_2$, $NaC_2H_3O_2$, KJ, $AgNO_3$ und CaN_2O_8 in Wasser und in Alkohol bestimmt. Das Verhältnis der Diffusionsfähigkeiten in Alkohol und in Wasser ist nahezu dasselbe, wie das der molekularen elektrischen Leitfähigkeiten bei unendlicher Verdünnung in denselben Lösungsmitteln und ist für alle Salze nahe gleich 3. Es folgt daraus, daß die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Ionen in Wasser etwa dreimal größer ist, als in Alkohol, und daß beide Lösungsmittel die Beweglichkeit des Anions u. Kations in demselben Verhältnis beeinflussen. (WIEDEMANN's Ann. 52. 300—27. Halle a. S.) BODL.

Harry C. Jones, *Die Resultate der Messungen der Gefrierpunkte verdünnter Lösungen.* Die Art der Kurvenzeichnung, welche PICKERING (94. I. 547) angewandt hat, um die Resultate des Vfs. (93. II. 7. 410; 94. I. 315) zu prüfen, vergrößert die experimentellen Fehler wesentlich und an verschiedenen Stellen der Kurve in verschiedenem Grade. Würden die Gefrierpunktserniedrigungen und ihre Abhängigkeit von der Konzentration direkt der Kurvenzeichnung zu Grunde gelegt sein, so würde sich eine bessere Übereinstimmung der Kurven des Vfs. mit denen von LOOMIS,

RAOULT und PICKERING ergeben. PICKERING hat von den Depressionen ein konstantes Multiplum der Konzentration abgezogen und die Differenz mit der Konz. in Beziehung gebracht. — In der Diskussion, an welcher der Vf. nicht teilnahm, zeigen PICKERING und HAYES, daß die Kurvenzeichnung des ersteren keine Fehler zum Ausdruck bringt, die nicht in den Beobachtungszahlen liegen, und daß nur das, was rechnerisch sich umständlich ergibt, durch die gewählte Kurvenzeichnung anschaulicher dargelegt wird. (London Chem. Soc. [3/5.*]; Chem. News 69. 249—51. 25/5.) BODL.

Spencer Umfreville Pickering, *Prüfung einiger Eigenschaften von Chlorcalciumlösungen*. Vf. giebt eine große Reihe von Dichtebestimmungen von Chlorcalciumlösungen, deren durchschnittlicher Fehler, wie er sich aus der graphischen Methode ergibt, 0,000 082 8 beträgt. Die bei dem Studium der Eigenschaften der Chlorcalciumlösungen (vgl. 94. I. 135) erhaltenen Resultate werden wiederum im Sinne der vom Vf. seit Jahren mit großer Energie, wenn auch mit geringem Erfolge, verfochtenen „Hydrattheorie“ diskutiert. Sie sind den bei der Schwefelsäure erhaltenen analog, wenn auch nicht so vollständig u., was die Dichten anbetrifft, auch nicht so genau. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 1379—85 11/6.) MEYER.

Ulrich Dühring, *Einige berichtigende Bemerkungen zu dem Referat in Nr. 23 dieses Blattes (94. I. 1043) über meine Prioritätsreklamation gegenüber den Herren Colot und Young (Ztschr. f. physik. Chemie, April 1894)*. Es möge mir gestattet sein, an dieser Stelle darauf hinzuweisen, daß der Herr Referent gerade den Hauptpunkt meines Reklamationsartikels nicht angegeben und, indem er von einer Zurückweisung des von mir aufgefundenen Siedegesetzes redete, thatsächlich Unzutreffendes hinzugefügt hat. Wie schon die Überschrift meines Artikels besagt, hatte ich darin Prioritätsansprüche nicht nur gegen Herrn COLOT, sondern auch gegen Herrn YOUNG zu vertreten, und schon ein oberflächliches Durchsehen meiner Ausführungen wird jedem Leser zeigen, daß ich auf Herrn COLOT nur der historischen Vollständigkeit wegen eingegangen bin, aber auf meine Stellung zu dem, was Herr YOUNG in seiner Abhandlung im Philos. Magaz. (Bd. 34) vorgebracht, das Hauptgewicht gelegt habe. Ich hob hierbei hervor, wie die seit 1885 von RAMSAY und YOUNG veröffentlichten Beziehungen zwischen Siedetemperaturen verschiedener Stoffe bei gleichem Druck nichts wesentlich anderes vorstellen, als was ich bereits sieben Jahre früher bezüglich desselben Gegenstandes, aber in einfacherer u. bestimmter Weise, ausgesprochen und durch Thatsachen bekräftigt hatte. Auch hat Herr YOUNG in der erwähnten Abhandlung die „Formel von COLOT“ (d. h. mein Gesetz) nicht als unbrauchbar „zurückgewiesen“, sondern ihre Verwandtschaft mit seiner Aufstellung anerkannt und ihr nur, in Vergleichung mit dieser, ein beschränkteres Anwendungsgebiet zuweisen wollen, wobei aber durch Erwähnung des COLOT'schen Namens und Publikationsdatums und Nichterwähnung des meinigen der Schein entstehen mußte, als wäre Herrn YOUNG's Formulierung mehr als sechs Jahre älter und die erste in ihrer Art.

Der Umstand, daß andere Autoren als die Herren RAMSAY und YOUNG mein Gesetz, um mit Herrn NERNST zu reden, „wiederholt zurückgewiesen“ haben, gehört nicht zu der Streitfrage zwischen mir und Herrn YOUNG; denn auch Herrn YOUNG's Formeln sind schon mehrmals von verschiedenen Gelehrten als unzutreffend oder bedeutungslos bezeichnet worden, und es sind überdies die früher gegen die Richtigkeit meines Gesetzes vorgebrachten Argumente stets von der Art gewesen, daß, wenn sie überhaupt Stichhaltigkeit hätten, die Modifikationen des Herrn YOUNG davon in gleichem Maße betroffen werden müßten. Dementsprechend beschränkte sich das Eintreten für die Richtigkeit meines Siedegesetzes darauf, daß ich in jenem Reklamationsartikel auf die Unzulänglichkeit und Widerlegbarkeit der Kritik des Herrn YOUNG hinwies und zugleich die Thatsache streifte, wie ältere, scheinbar experi-

mentell begründete Anfechtungen durch neueres, besseres Beobachtungsmaterial ihre Kraft gänzlich verloren hätten.

Vollständigere Nachweisungen, als ich in jenem Reklamationsartikel des bemessenen Raumes wegen geben konnte, enthält meine eben erschienene längere Abhandlung: „Verteidigung der ursprünglichen Fassung des Gesetzes der korrespondierenden Siedetemperaturen gegenüber Herrn S. YOUNG“ (WIEDEMANN'S Annalen der Physik 42. 556—58). Man findet darin eine kurze und übersichtliche Darstellung sowohl des von mir vertretenen einfachen Gesetzes, als auch dessen, was die Herren RAMSAY und YOUNG in unsicherer und schwankender Weise an komplizierten Surrogaten desselben vorgebracht haben, sowie möglichst zweckentsprechend gehaltene Anweisungen, alles dies an beliebig wählbaren Erfahrungsthatfachen zu prüfen. Hieran schlossen sich zur Erleichterung dieser Prüfung zwei Tabellen für gesättigten Wasserdampf, welche (in Verbindung mit REGNAULT'S Tabellen) die Spannung desselben zwischen -40° und $+300^{\circ}$ von Grad zu Grad angeben und folglich die zu jeder Spannung gehörige Temperatur leicht und genau zu finden gestatten. Als Anwendung der Prüfungsmethode folgen schließlich 15 Vergleichstabellen, in denen man die Siedetemperaturen von 15 zwischen -225° und $+554^{\circ}$ siedenden, sehr verschiedenartigen Stoffen bei Drucken zwischen 0,16 und 71 060 mm neben den korrespondierenden Siedetemperaturen des Wassers aufgeführt und die sich hiernach ergebenden Quotienten für meine u. die YOUNG'schen Formeln fertig berechnet findet. Mit Hilfe der in diesen Tabellen enthaltenen ca. 1200 Zahlen glaube ich für jeden unbefangenen und gründlich Prüfenden die größere Richtigkeit meiner Formulierung bereits hinreichend dargethan zu haben; übrigens ist weiteres Prüfungsmaterial in den zitierten Quellen zu finden. Jedoch befiehlt sich auch dieser Aufsatz nicht ausschließlich mit der Frage der Genauigkeit oder Ungenauigkeit des Gesetzes der korrespondierenden Siedetemperaturen, sondern auch, und nicht zum wenigsten, mit dem Verhältnis desselben zu dem in dieser Gattung seit 1878 ans Licht Getretenen. Demgemäß schließt er mit den Worten: „An der typischen Ursprünglichkeit dieses Gesetzes dürfte aber, nach Durchsicht u. Prüfung des in dieser Abhandlung Enthaltenen, noch weniger ein Zweifel übrig bleiben.“

Neuendorf bei Potsdam, den 20. Juni 1894.

ULRICH DÜHRING.

W. Nernst, *Bemerkung zur vorstehenden Berichtigung*. YOUNG bemerkt (Philos. Mag. [5.] 34. 510; 93. I. 147), daß „in einer großen Anzahl Fälle die Formel von RAMSAY und YOUNG bessere Resultate giebt, als die von COLROT“; ich war also doch wohl berechtigt, den Inhalt der Notiz dadurch kurz zu skizzieren, daß ich von einer „Zurückweisung letzterer Formel“ sprach. Daß diese Formel nicht von COLROT, sondern von DÜHRING herrührt, darauf machte ich selber bereits aufmerksam (93. I. 147). Sachlich habe ich meinen Standpunkt in meiner theoretischen Chemie 1893. S. 52 ff. hinreichend dargelegt; ich halte nach wie vor daran fest, daß von den beiden Formeln die ältere von DÜHRING zuweilen bequemer sein kann (S. 52 meines Buches), daß die neuere von RAMSAY und YOUNG jedoch häufig bessere Dienste leistet, daß aber auch diese Formel vom Standpunkt der Theorie (S. 271 meines Buches) starken Bedenken unterliegt.

NERNST.

M. Carey Lea, *Neue Methode zur Bestimmung der relativen Affinität gewisser Säuren*. Wie der Vf. (93. II. 664) gezeigt hat, lassen sich geringste Mengen freier Schwefelsäure durch eine Leg. von Jodchinin nachweisen, welche man durch Behandlung von krystallisiertem Herapathit mit Bariumcarbonat unter Alkohol erhält; freie Schwefelsäure ruft in dieser Leg. eine Krystallisation des schwarzen Jodchininsulfats hervor, während bei Abwesenheit freier Schwefelsäure die Fl. beim Eindampfen einen Firnis ohne jede Krystallbildung hinterläßt. Setzt man zu einer gemessenen Menge H_2SO_4 von konstanter Konzentration steigende Mengen wasserfreier Salze anderer

Säuren hinzu, so läßt sich genau der Punkt bestimmen, bei welchem sämtliche Schwefelsäure unter Bildung von Sulfat gebunden ist, so daß die Fl. die Herapathitreaktion nicht mehr giebt. Der Vf. benutzt dies Verhalten zu einer — nicht einwandfreien — Berechnung der Affinität der Säuren, deren Salze zugesetzt wurden. In einer Normallsg. von H_2SO_4 mußten auf 1 Mol. H_2SO_4 von den wasserfreien Natriumsalzen folgender Säuren die darunter angegebenen Mengen zugesetzt werden; damit die Herapathitreaktion ausblieb:

	HCl	Bernstein- säure	Essig- säure	Citronen- säure	Pyrophos- phorsäure	Wolfram- säure
Relative Affinität	29,37 100	1,21 1,54	2,28 1,02	1,02 3,87	0,963 6,77	1,2 Mol. 1,46

Hieraus berechnet der Vf. die relativen Affinitäten, die in der zweiten Reihe angegeben sind. Wegen der durch die freien Säuren bewirkten Zers. der Jodchininlsg. gelang es bisher nicht, die relativen Affinitäten von HBr, HJ, Chlorsäure, Jodsäure und HNO_3 genau zu bestimmen; Chlorsäure scheint aber die stärkste Affinität von allen Säuren zu besitzen, HNO_3 nur die Affinität 75, für HCl = 100.

Als Vorlesungsversuch läßt es sich benutzen, daß, wenn die Einw. von H_2SO_4 auf das Reagens durch eine bestimmte Menge eines Neutralsalzes eben verhindert worden ist, der Zusatz von einem Tropfen W. das Gleichgewicht stört und H_2SO_4 wieder frei macht, so daß die Herapathitreaktion eintritt. Man kann ferner leicht zeigen, daß auch die schwächsten Säuren aus Natriumsulfat eine kleine Menge H_2SO_4 frei machen, so daß die Herapathitreaktion, welche durch Natriumsulfat nicht hervorgerufen wird, nach Zusatz der fremden Säuren eintritt. Es gelingt dieser Nachweis für Äpfel-, Bernstein-, Milch-, Schleim-, Vanadin-, Hippur-, Salicylsäure und noch stärker für die kräftigeren anorganischen und organischen Säuren. Kohlensäure dagegen ruft weder bei einer, noch bei mehreren Atmosphären Druck die Herapathitreaktion durch Natriumsulfatlsgg. hervor. (Am. J. Science, SILLIMAN [3.] 47. 445 bis 451. Juni.)

BODLÄNDER.

Bernhard Neumann, Über das Potential des Wasserstoffes und einiger Metalle. Platinirtes Platinblech oder Palladiumblech wurde mit Wasserstoff gesättigt u. mit der Lsgg. verschiedener Metallsalze in Berührung gebracht, so daß das Blech zur Hälfte von der Fl., zur Hälfte vom Wasserstoff umgeben war. Hierbei scheidet Wasserstoff Cu, Ag, Hg, Au, Pd, As, Sb und Bi metallisch aus, während Salzlsgg. von Zn, Sn, Cd, Fe, Ni, Co, Mn, Tl, Pb, Mg u. Al nicht zers. werden (vgl. COOKE, 88. 1327). Um das Potential zwischen Wasserstoff u. Säuren festzustellen, wurden Platin- und Palladiumbleche mit Wasserstoff gesättigt; die beiden geben gegen einander nur Potentialdifferenzen, die nicht größer waren, als die von Platinwasserstoffelektroden gegen einander. Es wurden Elemente gebildet von dem Typus: Platin | Hg mit $HgCl$ | KCl | Säure | Platin oder Palladium mit Wasserstoff.

Aus der elektromotorischen Kraft dieser Elemente erhält man nach Abzug der konstanten Potentialdifferenz Quecksilber gegen Salzsäure oder Chlorkalium (0,560 V.) die Potentialdifferenz des Wasserstoffes gegen die Säure. Dieselbe ergab sich, gleichgültig, ob Platin oder Palladium Träger des Wasserstoffes waren, bei Atmosphärendruck desselben für:

Schwefelsäure	Salzsäure	Essigsäure	Phosphorsäure
—0,238	—0,249	—0,150	—0,205 V.

Nach der nämlichen Methode wurden die elektromotorischen Kräfte verschiedener Metalle gegen normale Lsgg. ihrer Salze bestimmt. Die absoluten Potentiale sind:

	Sulfat	Chlorid	Nitrat	Acetat
Mg	+1,239	+1,231	+1,060	+1,240
Al	+1,040	+1,015	+0,775	—
Mn	+0,815	+0,824	+0,560	—
Zn	+0,524	+0,503	+0,473	+0,522
Cd	+0,162	+0,174	+0,122	—
Tl	+0,114	+0,151	+0,112	—
Fe	+0,093	+0,087	—	—
Co	—0,019	—0,015	—0,078	—0,004
Ni	—0,022	—0,020	—0,060	—
Pb	—	—0,095	—0,115	—0,079
H	—0,238	—0,249	—	—0,150
Bi	—0,490	—0,315	—0,500	—
As	—	—0,550	—	—
Sb	—	—0,376	—	—
Sn	—	—0,085	—	—
Cu	—0,515	—	—0,615	—0,580
Hg	—0,980	—	—1,028	—
Ag	—0,974	—	—1,055	—0,991
Pd	—	—1,066	—	—
Pt	—	—1,140	—	—
Au	—	—1,356	—	—

Die Zahlen für Bi, Sn, Sb u. As lassen sich wegen der Bildung basischer Salze nicht direkt mit den bei den anderen Salzen erhaltenen Zahlen vergleichen. Wegen der Wasserzersetzung durch Mn, Al u. Mg sind die angegebenen Zahlen nur untere Grenzen der wirklichen Werte. Die Nitrats zeigen geringere Werte, als die anderen Salze, u. dies ist auf Reduktion der Nitrats zurückzuführen. Die elektromotorische Kraft einer Kette aus zwei Metallen mit ihren Salzen ergibt sich durch Summation der in der Tabelle angegebenen Potentialdifferenzen. Taucht man Thallium in Legg. verschiedener Verbb. desselben von gleicher Dissociation, so ist die elektromotorische Kraft immer die gleiche. Abgesehen von der Gruppe NO₂ ist also das Anion ganz ohne Einfluss auf das Potential des Metalls. Um die absoluten Potentiale von Oxydations- und Reduktionsmitteln gegen unangreifbare Elektroden festzustellen, wurden Ketten aus Quecksilber in Chlorkalium und Calomel gegen Platin in Oxydations- und Reduktionsmitteln gebildet (vgl. BANCROFT, 92. II. 1059). Elektrolytische Reduktionsmittel haben die Tendenz zur Bildung positiver Ionen, Oxydationsmittel zur Bildung negativer Ionen. Da sich nur für Zinnchlorür, Chromoacetat u. Hydroxylamin in alkal. Leg., sowie für Schwefelnatrium positive Potentiale ergeben, für andere Reduktionsmittel, wie Hydrochinon, SCHÜTZENBERGER'sches Reagens aber negative, so folgt der Vf. daraus, daß nur die vier ersten Substanzen eigentliche Reduktionsmittel seien. Aus den Zahlen von BANCROFT läßt sich folgende Reihenfolge der Reduktionsmittel u. Oxydationsmittel vom stärksten zum schwächsten ableiten:

Reduktionsmittel.

SnCl₂, KOH, Na₂S, Hydroxylamin - KOH, Chromoacetat - KOH, Pyrogallol-KOH, Hydrochinon - KOH, SCHÜTZENBERGER'sches Reagens, Kaliumferrooxalat, Chromoacetat, Ferrocyanalkalium. KOH, J, KOH, SnCl₂HCl, Kaliumarsenit, NaH₂PO₄, CuCl₂, Na₂S₂O₃, Na₂SO₃, Na₂HPO₄, Ferrocyanalkalium, FeSO₄ neutral, Hydroxylamin-HCl, NaHSO₃, H₂SO₃, FeSO₄ H₂SO₄.

Oxydationsmittel.

K₂MnO₄·H₂SO₄, Cl₂·KCl, MnO₂·KCl, KJO₃·H₂SO₄, Br₂·KBr, KClO₃·H₂SO₄, H₂Cr₂O₇, Br₂·KOH, KClO₃·H₂SO₄, HNO₃, FeCl₃, Cl₂·KOH, KNO₃·K₂SO₄, K₂Cr₂O₇,

K₂Fe(ON)₆, J. KJ, Kaliumferrioxalat. (Z. physik. Chem. 14. 193—230. 15/6. Leipzig. Lab. von OSTWALD.) BODLÄNDER.

G. H. Bailey, *Verflüchtigung von Salzen während der Verdampfung.* (Vorläufige Mitteilung.) Hält man über eine Lsg. von Chlorkalium, die, ohne zu siedend, auf dem Wasserbade verdampft, etwas Filtrierpapier, so kann man in diesem Chlorbadium nachweisen. Der Vf. führt dies darauf zurück, daß mit dem W. auch Chlorbadium sich verflüchtigt. Dieselbe Beobachtung wurde an Lsgg. von Chloriden aller Alkalimetalle gemacht. Der Dampf der Lsgg. wurde nach verschiedenen Methoden kondensiert, und die Verflüchtigung der Chloride wurde durch die Gehaltsabnahme der verdampfenden Lsgg. oder direkt im kondensierten Wasserdampf bestimmt. Aus seinen Versuchen zieht der Vf. den Schluß, daß für dasselbe Salz die Verflüchtigung mit der Konzentration der verdampfenden Lösung zunimmt, und daß von den Chloriden der Alkalimetalle das Chlorlithium am schwächsten, Chlorcaesium am stärksten verdampft. Das Destillat enthält immer das neutrale Salz, woraus folgt, daß eine hydrolytische Abspaltung u. Verflüchtigung von HCl aus den Lsgg. nicht stattfand. (Eine Filtration des Dampfes, durch welche mechanisch übergerissene Flüssigkeitszähnen zurückgehalten wurden, hat bei des Vfs. Versuchen nicht stattgefunden, und dadurch verlieren dieselben an Beweiskraft. D. Ref.) (J. Chem. Soc. London 65. 445—50. Juni. OWEN's College. Manchester.) BODLÄNDER.

J. W. Brühl, *Berichtigung.* (S. 94. I. 1025.) Da nach STOHMANN (94. I. 618) für flüssiges Heptan der genauere Verbrennungswert 1152,3 Cal. beträgt, so ergibt sich als Wärmewert der Äthylenbindung aus Oktan und Isodibutylen 55,8 Cal. (anstatt 40,9 Cal.) und aus Dekan und Diamylen 37,9 Cal. (anstatt 23,0 Cal.).

LOUGUINIE reduzierte den für Maleinsäure gefundenen und vom Vf. benutzten Wert von 331,3 Cal. auf 326,9 (nach STOHMANN 326,3 Cal.), so daß sich zwischen Bernsteinsäure und Maleinsäure die Differenz zu 28,9 Cal. (statt 24,5) nach LOUGUINIE (30,5 Cal. nach STOHMANN) ergibt.

Der Wert für die Stearinsäure ist nach STOHMANN (94. I. 618) auf 2711,8 Cal. zu berichtigen, woraus sich als Wärmewert der Äthylenbindung aus Elaidinsäure und Stearinsäure 47,5 Cal. (nicht 13,5 Cal.) und aus Ölsäure und Stearinsäure 42,6 Cal. (statt 8,6 Cal.) ergibt.

Der Wärmewert der Äthylenbindung schwankt demnach zwischen 24 Cal. und 36 Cal. (nach STOHMANN 30—50 Cal.).

Auf das Resultat der Unters. des Vfs. haben diese Berichtigungen keinen Einfluß. (J. pr. Chem. [2.] 49. 503. [April]. Heidelberg.) WACHTER.

Organische Chemie.

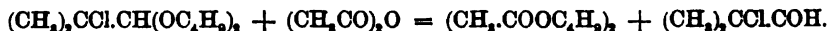
A. Brochet, *Einwirkung von Chlor auf Isobutylalkohol.* Die Einwirkung ist sehr heftig, das Hauptprodukt derselben besteht aus *unsymmetrischem Dichlorisobutyläther*. (CH₃)₂CClCHClO.CH₂.CH(CH₃)₂. Die Bildung dieser Substanz erklärt sich, wenn man annimmt, daß sich anfangs α-Chlorisobutylaldehyd, (CH₃)₂CCl.CO.H und HCl bilden, und daß die HCl dann auf das Gemisch von Aldehyd und nicht umgewandelten Alkohol wirkt:



Der Dichlorisobutyläther ist eine sehr bewegliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit, K 192,5° unter normalem Druck, 83° unter 15 mm Druck, D₁₅ 1,031, Brechungsindex n_D = 1,437. W. hat in der Kälte nur eine langsame Einw. auf den Äther,

bei 100° aber werden Ströme von HCl entwickelt, und dabei tritt eine Spaltung ein in α -Chlorisobutylaldehyd und in eine bei 215—220° destillierende Verb., die nach ihrer Zus. u. Eigenschaften als *Monochlordiisobutyrisobutyral*, $(\text{CH}_3)_2\text{CCl}.\text{CH}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$, aufzufassen ist. Alkalien, Kalk und Baryt bewirken diese Zers. ebenfalls sehr leicht und schon in der Kälte.

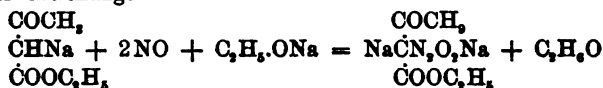
Das chlorierte Isobutyral bildet eine angenehm riechende Fl., K. 218°, $D_{15} = 0,9355$, Brechungsindex $n_D = 1,426$. Die Konstitution wurde festgestellt durch die Einw. von Essigsäureanhydrid und von Urethan. Mit dem Anhydrid entsteht α -Chlorisobutylaldehyd und Isobutylacetat:



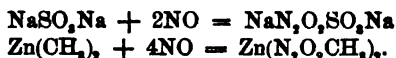
Die Acetale verbinden sich mit den Urethanen und geben dabei dieselben Kondensationsprodukte, wie die Aldehyde. Gestützt auf diese Thatsache, konnte die Konstitution des Chlorisobutyralis noch in anderer Weise bestätigt werden. Beim Sättigen einer Leg. von Äthylcarbammat in dieser Verb. u. nach Fällung mit Wasser erhielt Vf. *Chlorisobutyridenurethan*, $(\text{CH}_3)_2\text{CCl}.\text{CH}(\text{NH}.\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$, mit dem F. bei 122° und identisch mit dem, das Vf. durch direkte Einw. des Aldehyds dargestellt hat. Um auf synthetischem Wege die erhaltenen Resultate zu stützen, sättigte Vf. ein Gemisch von Isobutylalkohol und dem entsprechenden chlorierten Aldehyd mit HCl. Die Fl. schied sich in zwei Schichten, die unterste mit dem K. 190—195° regenerierte die Hälfte des Aldehyds mit Bildung von Chlorisobutyral, K. 218°. (C. 118. 1280—82. [4/6.])

SACHSSE.

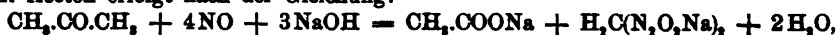
Wilhelm Traube, *Über Isonitramine*. Stickstoffoxyd u. Natriumacetessigäther in alkoh. Leg. wirken bei Ggw. von Natriumalkoholat unter Bildung einer neuen Verb. $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_5\text{Na}_2 + \text{H}_2\text{O}$ auf einander ein. Dieselbe scheidet sich aus der wss. Leg. mit A. und Ä. in weißen, glänzenden Blättchen aus. Der Vorgang entspricht nachstehender Gleichung:



und ist analog der Bildung der stickoxydschwefligsauren Salze von PELOUZE u. der Dinitroalkylsäuren von FRANKLAND:



Wie diese wird auch das obige Salz, welches in wss. Leg. alkalische Rk. zeigt und beim Erhitzen gelinde verpufft, selbst mit verd. SS. schon in der Kälte unter Gasentwicklung (N u. N_2O) zersetzt, im Gegensatz zu den isomeren Alkylnitraminen, welche, wie FRANCHIMONT und VAN ERP gezeigt haben, aus ihren Salzen durch SS. unverändert in Freiheit gesetzt werden. Vf. bezeichnet daher die durch Einw. von NO auf Acetessigäther, sowie auf andere Verbb. entstehenden Körper als „Isonitramine“. Dieselben wurden auch aus Benzoylessigäther, Malonsäureäther, Benzoylacetone etc. erhalten. Leitet man Stickoxyd in eine alkoholische, mit alkoh. Natronlauge oder Natriumäthylat versetzte Leg. von Aceton, so scheidet sich ein schwach gelb gefärbter Nd. aus, dessen wss. Leg. neben Essigsäure eine neue Säure enthält, welche als *Methylen-diisonitramin* bezeichnet werden kann. Das Ba-Salz der Zus. $\text{H}_2\text{C}(\text{N}_2\text{O}_5)_2\text{Ba} + 3\text{H}_2\text{O}$ bildet glänzende, farblose Nadeln; es ist ziemlich explosiv und verpufft in wasserfreiem Zustand beim Erhitzen unter glänzender Lichterscheinung. Beim Übergießen mit SS. zersetzt es sich unter Gasentwicklung. Unter den entstehenden Gasen befindet sich Stickoxyd u. Formaldehyd. Die Einw. von NO auf Aceton erfolgt nach der Gleichung:



wobei es unentschieden bleibt, ob die Abspaltung der Essigsäure direkt oder erst beim Auflösen in W. erfolgt. In ähnlicher Weise wird aus NO und Acetophenon Benzoesäure neben Methylendiisonitramin erhalten. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 1507 bis 1510. 25/6. Berlin. I. Univ.-Lab.) MEYER.

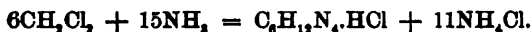
Arthur Lachmann und Johannes Thiele, Über einige Nitramine der Harnstoffgruppe. (Vorläufige Mitteilung.) Die Nitramine des Harnstoffs u. des Urethans lassen sich leicht erhalten, wenn man bei der Nitrierung den von FRANCHIMONT angewandten Salpetersäureüberschuß vermeidet und mit möglichst theoretischen Mengen Salpetersäure in konz. schwefelsaurer Lsg. bei Eiskühlung arbeitet. Nitroharnstoff, $\text{NO}_2\text{NH.CO.NH}_2$, fällt sofort aus, wenn eine kalt bereitete Lsg. von Harnstoffnitrat in konz. Schwefelsäure auf Eis gegossen wird. Durch vorsichtiges Umkrystallisieren aus w. W. erhält man in der Kälte ziemlich schwer, in der Wärme ll. Pulver. Nitroharnstoff ist eine starke Säure, welche CO_2 leicht austreibt, neutrale Alkalisalze bildet u. durch Alkalien in der Wärme unter Gasentwicklung zers. wird. Mit Quecksilbersalzen entstehen wl. Verbb., mit Silbernitrat eine leichter lösliche. Die Reduktion verläuft wenig glatt, doch konnte die Bildung von Semicarbazid nachgewiesen werden.

Nitrourethan, $\text{NO}_2\text{NH.COOC}_2\text{H}_5$, wird ebenso erhalten, wie Nitroharnstoff, fällt aber aus der sauren Lsg. nicht direkt aus, sondern wird nach der Neutralisation des größten Teiles der S. mit Ä. ausgeschüttelt und aus der äther. Lsg. durch NH_3 -Gas als Ammoniumsalz, $\text{NH}_4\text{NO}_2\text{NH.COOC}_2\text{H}_5$ (F. 183°), gefällt. Durch Zersetzen des letzteren mit HCl bleibt das Nitramin als krystallinische, stark sauer reagierende u. in allen Lösungsmitteln, außer Lgr., ll. M. zurück, die aus Lgr. in prächtigen Blättern, F. 64°, krystallisiert werden kann.

Auch Dicyandiamid und Biuret lassen sich in ähnlicher Weise leicht nitrieren. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 1519—20. 25/6. [14/6.] München. Labor. der Akad. der Wissensch.) MEYER.

Delépine, Einwirkung von Methylenchlorobromid auf Ammoniak in methanolischer Lösung. Hierbei entsteht sowohl in der Kälte als in der Wärme Hexamethylenaminbromhydrat, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4\text{HBr}$. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] 11. 549—56. 20/6.) SACHSSE.

Delépine, Einwirkung von Methylenchlorid auf Ammoniak in alkoholischer Lösung. Es entsteht dabei Hexamethylenchlorhydrat:



Bemerkenswert ist die geringere Aktivität der Rk. von CH_2Cl_2 im Vergleiche mit CH_2ClBr . Das Chlorid hat in der Kälte fast keine, in der Wärme nur eine langsame Einw., während das Chlorobromid in der Kälte ziemlich leicht, in der Wärme sehr heftig reagiert. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] 11. 556—57. 20/6.) SACHSSE.

Charlotte F. Roberts, Über die blaue Jodstärke. Um die Ansicht von MYLIUS (77. 539), daß die Jodstärke die Konstitution $(\text{C}_6\text{O}_{10}\text{O}_5\text{J})_n\text{HJ}$ besitze, und die gegen die von STOKES (88. 176. 778) geltend gemachten Gründe zu prüfen, stellte die Verfasserin Versuche über die Zers. und Bildung der Jodstärke an. Beim Erwärmen von Jodstärke entfärbt sich dieselbe und die Blaufärbung kehrt, wenn die Erwärmung eine kurze Zeit andauerte, beim Abkühlen wieder. Nach längerer Erwärmung verschwindet die Blaufärbung dauernd. Wahrscheinlich findet zuerst beim Erwärmen Dissoziation der blauen Jodstärke in das Jodadditionsprod. und HJ statt, die beim Abkühlen zurückgeht, während durch längere Erhitzung das Jod verjagt wird. Jodsäure zerstört die Färbung der Jodstärke wahrscheinlich infolge der Rk. mit HJ, bei welcher letzterer Bestandteil der blauen Jodstärke vernichtet wird. Silberlsg. zerstört

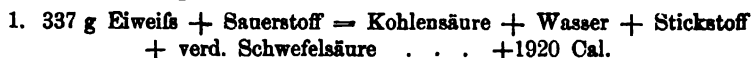
die Färbung der Jodstärke augenblicklich, u. auch dies läßt sich durch die Theorie von MYLIUS erklären, da die Bildung von Jodsilber der Stärke den HJ entzieht. Fügt man HCl hinzu, so tritt die Färbung wieder auf, weil ein Teil des Jodsilbers in Chlorsilber und HCl zerlegt wird. Ein Ersatz des HJ durch HCl genügt nicht zur Hervorrufung der Blaufärbung, da die Färbung im Filtrat der durch Silbernitrat entfärbten Jodstärke durch HCl nicht hervorgerufen wird. Eine von HJ oder Jodiden freie Jodslg. konnte die Verfasserin nicht darstellen u. erhielt deshalb immer Blaufärbung. Nur dadurch gelang es, die Färbung der Stärke durch Jod zu vermeiden, daß eine möglichst reine Jodslg. mit Chlf. geschüttelt, und daß dann das jodhaltige Chloroform mit Wasser u. fester Stärke behandelt wurde. In dieser farblosen Mischung wurde Blaufärbung hervorgerufen durch einen Tropfen verdünnter HJ, durch Erhitzung u. nachfolgende Abkühlung, sowie durch langes Stehen. Auch diese Beobachtungen stützen die Anschauung von MYLIUS. Die Verhinderung der Blaufärbung von Stärke durch Jod bei Ggw. von Chlor läßt sich am besten durch die Zerstörung von HJ oder Jodiden durch das Chlor oder das Chlorjod erklären, da ein besonderer Versuch ergab, daß auch Chlorjod HJ unter Bildung von HCl u. J₂ zersetzt. Das Auftreten von Blaufärbung in Stärkelslg. durch Jod wird auch durch Jodsäure verhindert, welche die HJ oxydiert. Allerdings ist hierzu eine größere Menge Jodsäure erforderlich, als nach der Menge des HJ oder Jodids zu erwarten war. Die Notwendigkeit dieses großen Überschusses erklärt sich aber durch die Langsamkeit der Rk. zwischen Jodsäure und Jodwasserstoff in Ggw. einer großen Menge W. (Vgl. LANDOLT 86. 87. 321. 349.) (Am. J. Science, SILLIMAN [3] 47. 422—29. Juni. Yale College.)

BODLÄNDER.

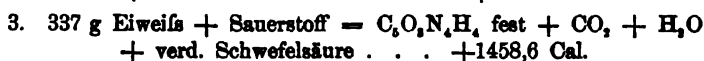
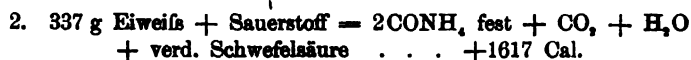
G. de Chalmot, *Die natürlichen Oxycellulosen*. Zu der Arbeit von CROSS, BEVAN und BEADLE (94. I. 1080) bemerkt der Vf., daß er mit ähnlichen Vers. wie die genannten Autoren schon seit lange beschäftigt ist. (Vgl. 94. I. 282. 863.) Den Fragen, wie u. aus welchen Stoffen die Furfuröl gebenden Substanzen in der Pflanze gebildet werden, sowie nach der Rolle dieser Substanzen im Pflanzenleben will der Vf. durch neuere Versuche näher treten. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 1489—91. 25. 6. Richmond Va.)

BODLÄNDER.

C. Matignon, *Die Energie, die im Organismus durch die Verbrennung der Eiweißkörper erzeugt wird*. In ihrer Arbeit über die Albuminoide haben BERTHELOT u. ANDRÉ als mittleren Wert für die Verbrennungswärme von 1 g Substanz +5,691 Cal., und von einem Substanzgewicht, das 1 g Kohlenstoff enthält, +10,870 Cal. gefunden. Diese Zahlen erlauben, die Wärme zu berechnen, welche bei der Umwandlung einer Eiweißsubstanz in Harnsäure oder Harnstoff entwickelt wird, wobei der oxydierte Kohlenstoff als CO₂ und der oxydierte Wasserstoff als W. entweichend gedacht wird. Der Schwefel wird in Schwefelsäure umgewandelt angenommen. Als N-Gehalt der Eiweißsubstanz wird 16,6% angenommen. Um 1 Mol. Harnsäure oder 2 Mol. Harnstoff zu erhalten, muß man demnach 337 g Eiweißsubstanz verbrennen, wonach man die folgenden Gleichungen schreiben kann:



giltig für den Fall, wenn die Eiweißsubstanz vollständig verbrannt wird. Wenn der N als Harnstoff oder als Harnsäure ausgeschieden wird, so hat man dagegen die folgenden Entwicklungen:



Die Gleichung 2. entspricht zum größten Teile der Eiweißverbrennung bei den Säugetieren. Der Stillstand der Umwandlung bei dem Harnstoff vermindert also die Verbrennungswärme der Gleichung 1. um etwa $\frac{1}{4}$, und der Stillstand bei der Umwandlung in Harnsäure nach Gleichung 3. bedingt im Vergleiche mit 1. einen Verlust von $\frac{1}{4}$ u. im Vergleiche mit 2. einen Verlust von $\frac{1}{4}$. Nach der Gleichung 3. vollzieht sich die Verbrennung der Eiweißsubstanzen im wesentlichen bei den Vögeln und Schlangen. Die Schlangen haben bekanntlich eine niedrigere Temperatur, als die Säugetiere, bei den Vögeln ist dagegen die Körpertemperatur höher, und sie müssen daher den Verlust ausgleichen, entweder durch einen größeren Aufwand von Material oder vielleicht auch durch eine partielle Verbrennung der Eiweißstoffe nach Gleichung 1., worüber allerdings noch gar keine Verss. vorliegen. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] 11. 568—71. 20/6.) SACHSSE.

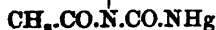
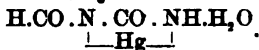
C. Matignon, *Harnsäurehydrat*. FRITZSCHE hat früher (J. pr. Chem. 17. 56) ein Hydrat $C_4H_4N_4O_8 \cdot 2H_2O$ dargestellt, indem er langsam eine Lsg. von sehr unreiner Harnsäure (Schlangensexkrement) in Borax mit HCl fällte. Dieses Hydrat läßt sich aus reiner Harnsäure nicht gewinnen. Wenn man die Harnsäure aus ihren verd. alkal. Lsgg. fällt, so entsteht in allen Fällen zunächst ein flockiger Nd., der sich langsam in krystallinische Flitter umwandelt. FRITZSCHE war der Meinung, daß der anfängliche flockige Nd. vielleicht das erwähnte Hydrat sein möchte, das beim Trocknen das Hydratwasser verliert und sich nicht isolieren läßt. Vf. hat auf thermischem Wege nachgewiesen, daß diese Hypothese FRITZSCHE's wahrscheinlich richtig ist. Die Harnsäure scheidet sich aus ihren verd. Salzlsgg. als Hydrat, wahrscheinlich $C_4H_4N_4O_8 \cdot 2H_2O$, ab, das sich dann langsam in krystallisierte, wasserfreie Harnsäure umwandelt. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] 11. 571—73. 20/6.) SACHSSE.

C. Matignon, *Metallderivate des Formyl- und Acetylharnstoffs und der Oxalursäure*. Die folgenden Formeln des Formylharnstoffs, Acetylharnstoffs u. der Oxalursäure:



scheinen anzudeuten, daß diese Verbb. durch Ersatz des H in der NH-Gruppe, die zwischen den beiden elektronegativen Radikalen CO eingeschlossen ist, Metallderivate geben können. Vf. hat in der That mehrere solcher Derivate darstellen können.

Formylharnstoff. Setzt man zu einer alkoh. Lsg. dieser Verb. etwas Quecksilberchlorid und dann etwas Ammoniak, so scheidet sich augenblicklich ein weißer, flockiger Nd. ab. Ebenso giebt ammoniakal. Silbernitrat einen weißen Nd., der sich später allerdings etwas schwärzt. Die Quecksilberverb. wurde genauer untersucht, ihre Zus. entspricht der Formel



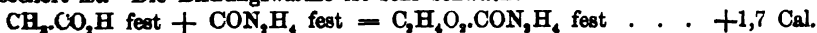
Ähnliche Ndd. erhält man auch mit dem *Acetylharnstoff*. Die auseinandergezogene Formel der Hg-Verb. ist hier die nebenstehende. Die *Oxalursäure* kann ein Ca-Salz, $C_4O_4N_4H_2Ca.H_2O$, geben, eine empirische Formel, die sich wahrscheinlich in die folgende

Strukturformel auflösen läßt: $\begin{array}{c} CO_2.CO.N.CO.NH_2.H_2O \\ | \\ Ca \end{array}$ (Bull. Soc. Chim. Paris [3.]

11. 573—75. 20/6.)

SACHSSE.

C. Matignon, *Neue Harnstoffsalze*. *Harnstoffacetat*. Vf. brachte gepulverten Harnstoff in gewöhnliche Essigsäure. Die Fl. erwärmt sich stark, und gleichzeitig bilden sich Klümpchen des Acetats, die bei schwacher Erwärmung sich auflösen. Beim Abkühlen geseht die klebrige Fl. zu einer M. verfilzter, sehr zerdfielselicher Krystalle. Die thermochemische Unters. zeigt, daß das Salz in wss. Lsg. vollständig dissociert ist. Die Bildungswärme ist sehr schwach:



Über Schwefelsäure im Vakuum verliert die Verb. allmählich ihre Essigsäure und hinterläßt Harnstoff. — *Harnstoffamidoacetat* erhält man in glänzenden Krystallen von ganz charakteristischer Form, wenn man Glykokoll in überschüssiger Harnstofflsg. auflöst und die Fl. über Schwefelsäure zum Krystallisieren bringt. Es scheiden sich bald große durchsichtige Krystalle ab, von denen vier allemal zu einem griechischen Kreuz vereinigt sind. Das Salz ist wasserfrei, $C_4O_4NH_4CON_2H_4$. Die Bildung aus Glykokoll und Harnstoff entwickelt nur 0,8 Cal. — *Harnstoffmalonat*, $C_4H_4O_4CON_2H_4$, bildet schöne durchsichtige Krystalle, bei der Bildung aus den beiden Konstituenten werden 2,5 Cal. entwickelt. — *Harnstoffglykolat*, $C_4O_4H_4CO.N_2H_4$, wird als undeutlich krystallinische weiße M. erhalten, wenn man eine äquimolekulare Lsg. der Säure und des Harnstoffs eindampft. Die Bildungswärme aus den beiden Komponenten ist +2 Cal. Alle diese Salze zersetzen sich, wenn man sie in hinreichenden Mengen von Wasser löst. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] 11. 575 bis 576. 20/6.)

SACHSSE

Et. Barral, Darstellung von α -Hexachlorphenol. Vf. versuchte, dasselbe durch Einw. von trockenem Chlor auf Phenol, dem etwas Antimonpentachlorid zugesetzt war, darzustellen. Die Operation ist indes nicht ganz leicht und gelingt nur unter bestimmten Vorsichtsmaßregeln. Hält man die vom Vf. angegebenen Bedingungen ein, so soll man eine Ausbeute von 80% von der haben, die sich nach der Gleichung:



berechnet. Das Antimonpentachlorid darf nicht direkt zu dem Phenol gesetzt werden, sondern erst dann, wenn das Phenol sich in Trichlorphenol umgewandelt hat. Der Zusatz des Pentachlorids darf nicht unter 4% und nicht über 5% des angewandten Phenols betragen, sonst ist die Chlorierung schlecht, oder die Menge der teerigen Prodd. vermehrt sich. Die Temperatur darf 135° nicht überschreiten. Über 140° unter dem Einflusse von Chlor und Antimonpentachlorid wird das Hexachlorphenol mehr oder weniger vollständig in Perchlordioxydiphenylen u. in teerige Prodd. zera.

Zur Darstellung bringt man in eine tubulierte Retorte von 1,5 l Inhalt 500 g reines Phenol und leitet trockenes Chlor hinein. Sobald das Cl selbst bei 90—100° nicht mehr vollständig absorbiert wird, was eintritt, wenn das Phenol fast vollständig in $C_6H_5Cl_2O$ verwandelt ist, setzt man 25 g Antimonpentachlorid zu und führt mit dem Einleiten von Cl fort, wobei die Temperatur langsam auf 125—130° gesteigert wird. Zunächst wird die Substanz nach und nach fest, indem sie sich in Pentachlorphenol umwandelt. Das Chlor wird immer schwieriger absorbiert und kann schließlich die fest gewordene Masse nicht mehr durchdringen. Um diesen Übelstand zu beseitigen, ohne die Temperatur über 130° zu steigern, zog Vf. die Röhre mehr und mehr heraus, bis sich deren Mündung schließlich über der Oberfläche befand. Nach einigen Stunden entsteht unter der Röhre etwas flüssiges Hexachlorphenol, das nun zur Fortführung der Chlorierung dient. Das Pentachlorphenol wandelt sich zunächst langsam um u. erhält auf seiner festen Oberfläche allmählich eine kleine Höhlung, die sich mit flüssigem Hexachlorphenol anfüllt, in das man nun die Chlorentwicklungsrohre wieder eintaucht. Die Operation ist zu Ende, wenn die Gewichtsvermehrung des angewandten Phenols 1106 g beträgt.

Man läßt nun durch längeres Stehen die Masse vollständig fest werden und wäscht die dann gepulverte M. mit verd. HCl und Wasser aus. Nach vollständiger Trocknung löst man dann im Wasserbade in $\frac{1}{4}$ des Gewichtes Ligroin, filtriert und läßt erkalten. Man erhält große gelbe Krystalle, die mit einer teerigen Substanz verunreinigt sind. Durch eine zweimalige Krystallisation aus Benzol erhält man daraus reines Hexachlorphenol mit dem F. von 107°. Vf. nennt die Substanz α -Hexachlorphenol, um sie von der anderen mit dem F. 46° zu unterscheiden. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] 11. 556—60. 20/6.)

SACHSSE

A. Béhal und E. Choay, *Krystallisiertes Guajakol*. Vff. verlangen die Öffnung einer von ihnen am 22. Nov. 1892 eingereichten verschlossenen Mitteilung. Darin befinden sich Angaben über das krystallisierte Guajakol, die etwas anders lauten als die Angaben 93. I. 660. Das auf synthetischem Wege erhaltene Guajakol sd. unter 780 mm bei 204—204,5°. Es krystallisiert durch Berührung mit einem Guajakolkrystall, oder durch Abkühlung in Methylchlorid F. 30—31°. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] 11. 530. [11/5.] 20/6.) SACHSSE.

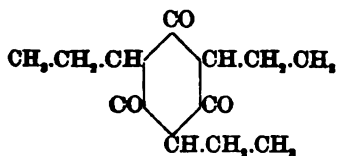
A. Combes, *Synthese von Hexamethylenderivaten; Triäthylphloroglucin*. Vf. hat bei einer früheren Gelegenheit gezeigt, daß durch Einw. von wasserfreiem Aluminiumchlorid auf Butyrylchlorid eine Substanz $C_{18}H_{18}O_6$ mit den folgenden Eigenschaften entsteht. Sie ist farblos, fest, schm. bei 107° und sd. bei 216° unter einem Drucke von 15 mm. In W. ist sie unl., in organischen Lösungsmitteln ll. Gegen Phenolphthalein und Lackmus verhält sie sich wie eine einbasische Säure, die Salze und gegen diese beiden Reagenzien ganz neutral. Trotzdem enthält die Substanz keine Hydroxylgruppe, denn sie wird weder von Acetylchlorid, noch von Phosphortrichlorid, noch von Essigsäureanhydrid angegriffen. Diese Thatsachen zeigen, daß man es hier mit keiner wahren Säurefunktion, sondern mit einer Funktion zu thun hat, die identisch oder analog mit der der 1,3-Diketone ist. Zur Feststellung der Konstitution dieser Verb. kann man sich auf folgende Thatsachen stützen. Löst man das Chloraluminium auf das Butyrylchlorid nicht ohne Zwischenkunft eines Lösungsmittels wirken, sondern verdünnt man es mit einer großen M. Chlf., so vereinigen sich nicht mehr 3 Mol. Butyrylchlorid, sondern nur 2 Mol., und wenn man das Prod. mit W. behandelt, so entwickelt sich CO_2 , und es bleibt Butyron (Heptanon 4). Es geht hieraus hervor, daß die erste Phase der Rk. die folgende ist:



Durch die Rk. eines 3. Mol. Butyrylchlorid auf das vorstehende Chlorid entsteht dann $C_{18}H_{18}O_6$. Erhitzt man $C_{18}H_{18}O_6$ mit überschüssiger verd. Kalilsg. auf 150 bis 160°, so tritt quantitativer Zerfall ein: 1. in Butyron (Heptanon 4), 2. in CO_2 , 3. in normale Buttersäure:



Dieser Spaltung entspricht am besten die nebenstehende Strukturformel, und außerdem erklärt die Ggw. von drei OH-Gruppen, die je zwischen zwei CO-Gruppen eingeschlossen sind, die sauren Eigenschaften. Auch andere Vers. stützen diese Ansicht. Phenylhydrazin verbindet sich mit $C_{18}H_{18}O_6$, wobei 3 Mol. Phenylhydrazin in Rk. treten. Die Analogien mit dem Phloroglucin, das

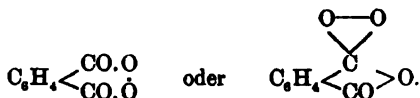


nach der Synthese BAEYER's als Hexamethylenderivat angesehen werden muß, ist somit vollständig, und die Verb. $C_{18}H_{18}O_6$ muß als Triäthylphloroglucin angesehen werden. (C. r. 118. 1336—39. [11/6.]) SACHSSE.

G. Ciamician und P. Silber, *Synthese des Benzophloroglucintrimethyläthers (Methylhydrocotoin oder Benzoylhydrocotoin)*. Beim Erhitzen von Phloroglucintrimethyläther mit berechneter Menge von Benzoylchlorid und Chlorzink in Bzl.-Lsg. entsteht *Benzophloroglucintrimethyläther*, F. 115°, $C_6H_5(OCH_3)_3.CO.C_6H_5$, welcher trotz des etwas höheren F. identisch mit dem natürlichen *Methylhydrocotoin* oder *Benzoylhydrocotoin* ist. Der krystallographische Vergleich beider Substanzen durch Professor SNARI ergibt, daß beide Präparate aus monoklinen Prismen neben trimetrischen Krystallen bestehen. Verwendet man bei obiger Bereitung einen Überschuß an Benzoylchlorid, so entsteht *Dibenzoylphloroglucintrimethyläther*, F. 179°, $C_6H_5(OCH_3)_3$.

($\text{CO}_2\text{C}_6\text{H}_5$), wl. in Ä., A. u. Eg., unl. in W. — Vf. polemisieren zum Schluss gegen JOSEF und HESSE, welche nur in einem Falle die richtige Formel für die von ihnen untersuchten Cotostoffe (vgl. 94. I. 1055) aufgestellt hätten. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 1497—1501. 25/6. [23/5.] Bologna.) FROMM.

H. v. Pechmann und L. Vanino, Darstellung von Acylsuperoxyden. Die Acylsuperoxyde sind die Säureester des Wasserstoffsuperoxyds und können in guter Ausbeute nach dem Verf. von SCHOTTEN-BAUMANN dargestellt werden. *Benzoylsuperoxyd*, F. 103,5°, aus sd. verd. A., wird gewonnen aus Wasserstoffsuperoxyd, Benzoylchlorid und Natronlauge durch Schütteln unter Kühlung. *Phthalylsuperoxyd*, weißes unl. Pulver, F. 133,5°, wird am vorteilhaftesten aus Phthalylchlorid u. Natriumsuperoxydhydrat gewonnen und entspricht einer der Formeln:



Der Superoxydsauerstoff wird durch saure Stannochloridlag. glatt abgespalten, was Vf. zu einer quantitativen Bestimmung des ersteren benutzen. Phthalylsuperoxyd explodiert durch Stoß, rasches Erhitzen oder Benetzen mit konz. H_2SO_4 . (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 1510—12. 25/6. [13/6.] München. Chem. Labor. d. Akad. d. Wissensch.) FROMM.

Massol, Thermische Untersuchung der Nitrobenzoesäuren. Die geringe Löslichkeit dieser Säuren in W. erlaubte nicht, ihre Lösungswärme mit Genauigkeit zu bestimmen. Vf. zog es daher vor, die feste Säure in Natron zu lösen. Die erhaltenen Zahlen sind die algebraische Summe zweier thermischer Effekte; 1. Der Lösungswärme der Säure in W., 2. der Neutralisationswärme durch die Base. Unter identischen Bedingungen, das Grammolekül Säure in 4 l Ätznatron ($\text{NaOH} = 40$) bei 10° gelöst, wurde erhalten:

o-Säure	m-Säure	p-Säure
+ 9,45 Cal.	+ 7,15 Cal.	+ 6,20 Cal.

Die Lösungswärmen der wasserfreien Natronsalze betragen:

+ 0,31 Cal.	— 1,03 Cal.	— 1,90 Cal.
-------------	-------------	-------------

Diese Angaben gestatten, die Bildungswärmen der drei festen Na-Nitrobenzoate aus fester Säure und fester Base zu berechnen:

+ 20,39 Cal.	+ 19,39 Cal.	+ 19,31 Cal.
--------------	--------------	--------------

Durch den Vergleich mit der Bildungswärme des Na-Benzoats + 17,4 Cal. ergibt sich der Einfluss, den die Substitution der NO_2 -Gruppe für 1 At. H hat. Derselbe wirkt steigend auf die totale Acidität, ebenso wie Chlor, Brom oder Sauerstoff. Die Gesamtmenge der entwickelten Wärme vermindert sich in dem Maße, als die NO_2 -Gruppe sich von der Carboxylgruppe entfernt. Dieses Resultat steht im Einklange mit einem früheren Resultate des Vfs. bezüglich der Phtalsäuren. Die Bildungswärmen der festen Na-Phtalate nehmen ab mit der Entfernung der beiden Carboxylgruppen (o-Verb. + 44,24 Cal., m-Verb. + 39,12 Cal., p-Verb. + 38,42 Cal.). Bemerkenswert ist auch, daß in beiden isomeren Reihen (Phtalsäuren und Nitrobenzoesäuren) die m- und p-Säuren sehr naheliegende thermische Effekte hervorrufen, während die o-Säure sich sehr merkbar von ihren Isomeren entfernt und eine höhere Verbindungsenergie hat. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] 11. 560—62. 20/6.) SACHSE.

Paul Siale, Darstellung der Acetyl-gallussäure und Acetyl-dibromgallussäure und Bestimmung des Acetyls in diesen Verbindungen. Vf. hat eine Triacetyl-gallussäure, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{CO}_2\text{H}$, dargestellt, die beim Kochen mit W. sich langsam verseift und

dann eine Krystallisation von *Diacetyl-gallussäure*, $C_6H_3OH(OC_2H_5O)_2CO_2H$, liefert. Die Dibromgallussäure, der Acetylierung unter denselben Bedingungen unterworfen, giebt *Triacetyl-dibromgallussäure*, $C_6Br_2(OC_2H_5O)_3CO_2H$, die beim Kochen mit W. aber kein Diacetylderivat liefert. Zur Bestimmung des Acetyls in diesen Verbb. versetzte Vf. dieselben mit Natron, destillierte mit Phosphorsäure u. titrierte die übergegangene Essigsäure. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] 11. 562—68. 20/6.) SACHSSE.

Edmond Hitzel, *Die sauren Sulfate des Anilins und des o- und p-Toluidins*. Man bereitet dieselben, indem man eine in der Wärme gesättigte Lsg. der neutralen Sulfate über eine Schicht konz. Schwefelsäure schichtet u. das Ganze der Abkühlung überläßt, die mindestens bis auf 0° gehen muß. Je stärker die Abkühlung ist, um so besser die Krystallisation der sauren Sulfate. Nach Verlauf von etwa 12—24 Stunden erfüllt sich die obere Schicht mit schönen Krystallen des sauren Sulfats. Längere Berührung mit der sauren Fl. ist dann nicht rätlich, man dekantiert die saure Fl. ab und trocknet die Krystalle erst auf porösen Platten, dann zwischen Fliesspapier. Die sauren Sulfate sind an trockner Luft unveränderlich, sie sind hygrokopisch und werden mit Lösungsmitteln undurchsichtig u. zersetzen sich. Die Zus. des sauren Anilinsulfats wird durch die Formel $H_2SO_4(C_6H_5N) + \frac{1}{2}H_2O$, und die der beiden Toluidinsulfate übereinstimmend durch die Formel $H_2SO_4(C_6H_4N) + H_2O$ ausgedrückt. (C. r. 118. 1335—36. [11/6.*]) SACHSSE.

W. Lossen, *Eine Reaktion der Dihydroxamsäuren*. Die von HANTZSCH beobachteten Rkt. von KOH und Pottasche auf Benzhydroxamsäure (vergl. S. 32) sind nicht neu. Von Vf. u. seinen Schülern ist schon vor 20 Jahren beobachtet worden, daß Dihydroxamsäure durch überschüssiges Alkali in Monohydroxamsäure u. Carbon-säure, als neutrales Alkalisalz beim Erwärmen in Dialkylharnstoff, Carbon-säure und CO, zerfällt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 1481. 25/6. [2/6.] Königsberg.) FROMM.

H. J. F. de Vries, *Phenylhydrazinformiat, -laktat, Acetyl- und Formylphenylhydrazin*. 1. *Phenylhydrazinformiat*. Durch Eingießen von 4,6 g 50%iger Ameisen-säure in 5,4 g Phenylhydrazin unter Abkühlen. Weiße Krystalle; zers. sich leicht an der Luft; ll. in W. u. A., swl. in Chlf., fast unl. in Ä. Reduziert k. FEHLING'sche Lsg., $AgNO_3$, $AuCl_3$, $CuSO_4$. — 2. *Phenylhydrazinlaktat*. Ähnlich wie voriges Salz dargestellt, farblose Krystalle, F. 102—103°. Stabil an der Luft, ll. in W. und A., swl. in Ä. und k. Chlf., zl. in sd. Chlf. — 3. *Acetylphenylhydrazin*. Entsteht schon beim Mischen von 1 Mol. Phenylhydrazin mit ein bis höchstens zwei Mol. Eisessig. — 4. *Formylphenylhydrazin*. Entsteht leicht durch Mischen von 36,8 g 50%iger Ameisen-säure mit 10,8 g Phenylhydrazin und 12-stündigem Stehenlassen, F. 140°, nicht 145°, wie drei Autoren angegeben haben. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 1521—22. 25/6. [15/6.] Groningen.) HEFELMANN.

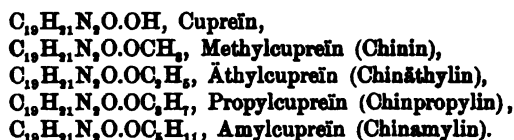
M. Jaffé, *Über das Benzidinsenföl*. STRAKOSCH, später FUES hatten vergeblich versucht, das Disenfölderivat des Benzidins darzustellen. Vf. erhielt dasselbe durch Einw. von überschüssigem Thiophosgen auf Benzidin bei 150° unter Druck. Andere Disenföle wurden durch BILLETTER erhalten (Ber. Dtsch. chem. Ges. 21. 102), durch Einw. von HCl auf Harnstoffe vom Typus $C_6H_4X \begin{smallmatrix} NHCSNHX \\ NHCSNHX \end{smallmatrix}$, die durch Addition von 2 Mol. eines einfachen Senföles an Diamin entstehen. *Benzidindisensöl*, stark lichtbrechende, weiße Nadeln aus Bzl., F. 203°, ll. in h. Bzl., swl. in Ä., unl. in A. Durch Einw. primärer Amine entstehen Gemenge aus Harnstoffen mit 1 u. mit 2 Mol. der Base, u. zwar stets vorwiegend letztere. Durch 1 Mol. Amin entstehen Derivate, die keine freie Senfölguppe NCS enthalten und deshalb die Konstitution (I.) besitzen:



Die mit NH_2 und primären Aminen erhaltenen Harnstoffe des Benzidinsenföls sind amorphe, swl. Pulver mit $F. > 300^\circ$; die mit sekundären Aminen entstehenden Harnstoffe krystallisieren gut u. schm. niedriger. Beide Gruppen von Verbh. scheinen sich leicht zu polymerisieren.

1. *Benzidinsenföl und NH_2* . Perlmutterglänzende Schüppchen. Formel II. Zum größten Teil entsteht der doppelte Harnstoff, $\text{NH}_2\text{CSNH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{NHCSNH}_2$. — 2. *Diphenylendiisopropylthioharnstoff*, amorph, $F. > 300^\circ$. Kryst. Modifikation bildet sich beim Stehen der Benzollsg., Nadeln, $F. 170^\circ$. — 3. *Diphenyldiamyldithioharnstoff*, amorph, $F. > 300^\circ$. — 4. *Diphenylenmonoamylidithioharnstoff*, kryst., $F. 148^\circ$. — 5. *Diphenylendi-o-tolyldithioharnstoff*, Gallerte durch Lg. aus Benzollsg., $F. > 300^\circ$. — 6. *Diphenyldiphenyldithioharnstoff*, bereits von SCHIFF aus Benzidin und Phenylsenföl dargestellt. Dessen *Thiosemicarbazid*, amorph, $F. 220-230^\circ$ (u. Zers.), dessen *doppeltes Semicarbazid*, amorph, unschm. — 7. *Diphenylentetraisobutylidithioharnstoff* (uneymm.), aus Benzidindisensöl und Diisobutylamin, Nadeln, $F. 185^\circ$. — 8. *Diphenylentetramyldithioharnstoff*, Nadeln, ll. in A. und Bzl., $F. 162^\circ$, Modifikation, $F. 123^\circ$. — 9. *Diphenylendimethyldiphenylthioharnstoff*, aus Senföl und Methylanilin, Nadeln. — 10. *Diphenyldipiperidylidithioharnstoff*, Nadeln, $F. 214-215^\circ$, wird beim längeren Erhitzen in Benzollsg. unl. u. unschm. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 1557-61. 25/6. [14/6.] Berlin. Dr. B. KÜHN's Lab.) HEFELMANN.

E. Grimaux, Laborde u. Bourru, *Die Homologen des Chinins*. Vf. hat früher gezeigt, daß das *Cuprein*, eine aus Cinchona cuprea darstellbare Base, eine gemischte Funktion als Alkaloidphenol hat, und daß der Methyläther dieser Substanz identisch mit dem Chinin ist. Auch andere Äther des Cupreins wurden dargestellt, so daß man die folgende Reihe erhalten hat:



Vff. haben nun zunächst die physiologischen Wirkungen dieser Basen bei subkutanen Injektionen untersucht, woraus hervorgeht, daß alle chininähnlich wirken, daß aber die Wirkung mit der Molekulargröße der substituierenden Gruppe steigt, so daß Chinäthylin stärker als Chinin, und Chinpropylin wieder stärker als Chinäthylin wirkt. In demselben Verhältnis stehen auch die therapeutischen Wirkungen dieser Basen zu einander. (C. r. 118. 1303-6. [11/6.].) SACHSSE.

Alfred Einhorn und Richard Willstätter, *Über die technische Darstellung des Cocaïns aus seinen Nebenalkaloiden*. Bisher werden die Nebenalkaloide durch Sd. mit konz. HCl in Ecgonin u. organische Säuren gespalten u. aus dem Ecgonin synthetisch Cocaïn dargestellt, u. zwar entweder durch Benzoylieren und nachfolgendes Esterifizieren, oder umgekehrt. Da die bisher in reinem Zustande abgeschiedenen Alkaloide, deren Muttersubstanz Ecgonin ist, akylierte Ecgoninmethylester sind, so vermuteten Vff., daß auch andere Nebenalkaloide des Cocaïns Derivate des Ecgoninmethylesters seien, und haben deshalb versucht, aus den Nebenalkaloiden direkt Ecgoninmethylester abzuspalten. Dies gelingt durch Einw. von methylalkoholischer H_2SO_4 oder HCl auf die Nebenalkaloide. Man sd. 50 g der letzteren mit 300 g Methylalkohol und 100 g konz. H_2SO_4 3-4 Stunden am Rückflußkühler, destilliert den A. ab., trägt den sirupösen Rückstand in W. ein, entfernt die ausfallenden Säuren u. Ester, extrahiert die saure Fl. mit Chlf. , sättigt mit K_2CO_3 u. extrahiert den öligen Methylester durch Chlf. , $F. 212^\circ$, $K^{15} 177^\circ$. — Wendet man statt Methylalkohol A. an, so erhält man infolge von Massenwirkung Ecgoninäthylester. Cocaïn wird in Cocäthylin

überführt, wenn man mit HCl gesättigte alkoh. Cocainlg. 2 Stunden zum Sieden erhitzt (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 1523—24. 25/6. [15/6.] München. Lab. der Akad. der Wiss.)
HEFELMANN.

A. Reyehler, *Ylang-Ylangöl*. Vf. hat die Unters. des Öles fortgesetzt (vgl. 94. I 1083) und dieselbe auch auf die anderen, früher nicht näher geprüften Fraktionen erstreckt. Neben Benzoesäure u. Ylangol, von denen schon in der ersten Mitteilung berichtet wurde, findet man auch ätherifizierte Essigsäure. Das Ylangol selbst macht ungefähr 30—32% des Öles aus, außerdem ist in demselben in beträchtlicher Menge ein Sesquiterpen enthalten. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] 11. 576—83. 20/6.) SACHSSE.

G. Phisalix, *Der rote Farbstoff von Pyrrhocoris apterus (L.)*. Die Leichtigkeit, mit welcher diese Hemiptere in großen Mengen angesammelt werden kann, gab die Veranlassung zur Unters. Nach seinem spektroskopischen Verhalten glaubt Vf., daß der rote Farbstoff dem Carotin sehr nahe steht. Der Farbstoff ist ohne physiologische Wirkung. (C. r. 118. 1282—83. [4/6.].)
SACHSSE.

Physiologische Chemie.

Hutchinson und Patterson, *Zusammensetzung der Baumwollpflanze*. Vff. haben Wurzeln, Stamm, Blätter und Früchte der Baumwollpflanze analysiert und darin Rohprotein, Fett, Kohlehydrate, Rohfaser und Asche bestimmt. Sie teilen ferner die Analyse der Asche der genannten vier Organe mit. (Miss. Agric. and Mechan. College Exp. Stat. Techn. Bulletin Nr. 1; BIED. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. 23. 403—4. Juni.)
SACHSSE.

Prove, *Stickstoffnahrung der Erbsen*. Vf. findet, daß Erbsen mit Hilfe symbiotischer Vorgänge allein nicht zu Maximalerträgen zu bringen sind, u. daß solche Erbsenkulturen ein sehr ungleichmäßiges Wachstum, spätes und unregelmäßiges Reifen zeigen. Vf. ist infolge dessen Gegner der Ansicht HELLBIEGEL's, daß Erbsen keine Salpetersäure aus dem Boden aufnehmen (eine Ansicht, die übrigen HELLBIEGEL niemals ausgesprochen hat. D. Ref.). Nach dem Vf. findet bei Erbsen ohne äußere Infektion eine Bildung von Wurzelknöllchen statt, jedoch ist bei den betreffenden Samenindividuen, vielleicht auf dem Wege der Vererbung, eine Prädisposition notwendig. Geringe Mengen von N-Verbb. im Boden im Verein mit Symbiose bringen Erbsen zu höherer Produktionskraft (wie schon lange bekannt. D. Ref.), daher ist N-Düngung, wenn auch nur in geringer Menge bei Erbsen notwendig. (Zeitschr. d. landw. Vereins in Bayern 1892. 85; BIED. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. 23. 404—5. Juni.)
SACHSSE.

Walfried Engel, *Über eine Methode der fraktionierten Fällung der Eiweißkörper des Blutserums*. Bisher unterschied man im Blutserum nach ihrem chem. Verhalten zwei Eiweißarten, das Serumglobulin u. das Serumalbumin. Die Vers., mehrere Körper eiweißartiger Natur zu trennen, führte Vf. mit einer 25% igen was. Alkoholgg. aus. Setzt man zu 10 ccm dialysierten Rinderblutserums 20 ccm 25% ig. A. zu, so bleibt das Filtrat davon auf weiteren Zusatz dieses A. klar. Auf Zusatz von 25 ccm eines 25% igen A. zu 25 ccm dialysierten Blutserums erhält man eine in sich abgeschlossene Fraktion. Das Filtrat davon wurde in gleicher Weise mit 50% ig. A. gefällt u. s. f. Nach dem gleichen Verf. untersuchte Vf. andere Serumarten immunisierter und nicht immunisierter Tiere; er glaubt, in den Mengenverhältnissen der einzelnen Fraktionen bestehe in letzteren beiden Fällen ein Unterschied. Es sollen noch weitere Versuche angestellt werden, um den Immunisierungswert der einzelnen Fraktionen zu ermitteln, ferner noch darüber, ob durch künstliche Infektion

des Blutserums außerhalb des Körpers mit pathogenen Mikroben die Zahlenverhältnisse der Eiweißfraktionen sich ändern, und ob das Verhältnis des Serumglobulins zum Serumalbumin, wie es nach bekannten Methoden aus dem Blutserum erhalten wird, unter bakteriellem Einflusse dasselbe bleibt oder ein anderes wird. (Arch. Hyg. 20. 214—18. Hyg. Inst. München.)

PROSKAUER.

V. C. Vaughan u. Mc. Clintock, *Die Natur der bakteriziden Bestandteile des Blutserums*. Das Serumalbumin kann nicht die keimtötende Substanz im Blutserum sein; „wenn dies nicht der Fall ist, so muß der Vers., durch welchen BUCHNER darlegte, daß das Pepsin die keimtötende Wirk. des Blutes nicht zerstört, auf einem Irrtum beruhen“, denn die Pepsinverdauung verwandelt Serumalbumin leicht u. vollständig in Peptone, u. diese sind für das Bakterienwachstum besonders günstig. Die keimtötende Subst. muß vielmehr zu den Proteiden gehören, sonst wäre es schwierig, die Thatsache zu erklären, daß eine hohe Temperatur das Blutserum inaktiviert. Das einzige Proteid, dessen Ggw. im Blutserum wahrscheinlich ist, u. das durch Pepsinverdauung nicht zerstört wird, ist das Nuclein. Letzteres konnten Vff. im Blutserum durch Verdauung erhalten; die alkal. Lösung des Nucleins hatte stark keimtötende Eigenschaften dem Cholera-, Milzbrandbacillus und dem Staphyloc. pyog. aureus gegenüber. (Med. News 1893. Dezember; Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. 15. 520—21.)

PROSKAUER.

E. Hübner, *Über den Einfluß der Halogensäuren auf die Pepsinverdauung*. Flußsäure entwickelte bei 1:1000, u. 4:1000 eine intensivere Verdauungskraft als Salzsäure in gleichen Konzentrationen. Während bei HCl ein langsames Ansteigen der Werte mit der Konzentration statt hat u. mit 4:1000 kein wesentlich besserer Wert erzielt wurde, als mit 2:1000, hebt sich HF 4:1000 bedeutend durch seinen höheren Wert gegen 2:1000 ab. Mit HCl ließ sich in einer zweiten Versuchsreihe bei der Labverdauung bei 6:1000 Konzentration die größte Peptonmenge erreichen, während 8:1000 schon kein besseres Resultat mehr ergab, als 4:1000; es war damit die oberste Grenze einer guten Säurewirk. überschritten. Da bei 5:1000 Flußsäure keine nennenswerte Mehrentwicklung von Pepton stattgefunden hatte, wie bei 3:1000, so gelangte Vf. zu der Annahme, daß bei einer Konzentration von 5:1000 bereits eine Verlangsamung der Verdauung einträte, und daß die beste Säurewirkung für HF vielleicht bei 4:1000 zu suchen sei, zumal sich für diese Konzentration schon in der ersten Reihe ein sehr hoher Wert ergeben hatte.

Die Bromwasserstoffsäure besitzt unzweifelhaft eine höhere verdauende Kraft als die Jodwasserstoffsäure. Bei HJ sowohl, wie bei HBr hat der höhere Säuregehalt auch eine vermehrte Peptonbildung zur Folge, so daß die obere Grenze der guten Säurewirkung mit der Konzentration von 4:1000 sicher nicht überschritten, wahrscheinlich aber noch gar nicht erreicht ist. Mit HF und HCl halten HBr und HJ hinsichtlich ihrer Verdauungskraft keinen Vergleich aus. Nach ihrer Verdauungskraft geordnet, würden die Halogensäuren in der Reihenfolge HF, HCl, HBr, HJ zu nennen sein, und es läßt sich der Satz aufrecht erhalten, daß die Verdauungskraft der Halogensäuren sich umgekehrt verhält, wie ihre Molekulargewichte. Die Kieselfluorwasserstoffsäure äußerte innerhalb 48 Stunden weder bei Konzentrationen von 7:1000, noch bei 4:1000 wesentliche Verdauungskraft. (Fortschr. Med. 12. 163—71. Halle. Med. Poliklinik.)

PROSKAUER.

A. Samojloff, *Bestimmung der fermentativen Kraft von Flüssigkeiten, welche Pepsin enthalten, nach der Methode von Mett*. Das Verf. von METT verdient bei der Pepsinbestimmung deshalb den Vorzug vor anderen Verff., weil es dem Pepsin stets eine gleiche Oberfläche zur Einw. darbietet u. die verdauende Kraft nur in einer Dimension mißt, während die zwei anderen der Einw. des Pepsins entzogen werden. Glasröhren von 1—2 mm Durchmesser u. 20 cm Länge werden mit flüssigem Hühner-

eiweiß gefüllt; letzteres wird bei 95° C. koaguliert. Luftblasen dürfen beim Füllen der Röhrchen, welches durch Aufsaugen geschieht, nicht vorhanden sein. Am dritten Tage nach der Koagulation können die Röhrchen benutzt werden, weil nach dieser Zeit die etwa vorhandenen Bläschen schon verschwunden sind, u. der Eiweißcylinder beim Zerbrechen der Röhrchen in kurze Stücke genau an der nämlichen Stelle bricht, wie das Glasröhrchen, und eine ebene Oberfläche liefert. Die Länge der Stücken muß 10—12 mm betragen. Die Menge der verdauenden Fl. hat keinen Einfluß auf die Verdauungsgeschwindigkeit. Gewöhnlich nimmt man hierzu 2 ccm in einem Cylinder mit flachem Boden, legt je 2 von den Eiweißcylindern hinein, stopft mit Watte zu u. stellt ihn 10 Std. in die Thermostaten. Darauf kommen die Cylinder auf Eis, wodurch die Verdauung aufgehoben wird. Die Länge der verdauten Teile wird nun gemessen u. die verdauende Kraft durch die Summe des an beiden Enden verflüssigten Eiweißes in Millimetern ausgedrückt. Für die Messung genügt ein in 0,5 mm geteiltes Lineal; bei genaueren Bestimmungen geschieht die Messung unterm Mikroskop bei schwacher Vergrößerung. Bei fortschreitender Verdauung, wo die Eiweißoberfläche tiefer in das Röhrchen zurücktritt, findet bis zu einer Grenze keine Verlangsamung der Verdauung statt. Der reine, durch Sonden gewonnene Magensaft des Menschen verhielt sich ebenso wie der energisch verdauende u. reine reflektorische Magensaft des Hundes. Erst bei 6—7 mm Verdauungstiefe nimmt die Verdauungsgeschwindigkeit ab.

Der von BORISOFF aufgestellte Satz, daß sich die Verdauungsgeschwindigkeiten bei sonst gleichen Bedingungen verhalten wie die Quadratwurzeln der Pepsinmengen, wurde ebenfalls vom Vf. geprüft. Doch fand derselbe, daß diese Gesetzmäßigkeit nur bei sehr starken Verdünnungen zutrifft. Je konzentrierter die Pepsinlag. ist, um so mehr weichen die Zahlen von dem Gesetze ab. (Arch. sc. biologiques 2. 699—730; Pharm. Z. f. Rufeland 33. 309—10.) PROSKAUER.

K. Schaumann, *Der Einfluß des Chlorkaliums, Chlornatriums und Chlorbidioms auf die Stickstoffausscheidung beim Menschen*. Bei den Verss., die Vf. an sich selbst anstellte, war die Nahrung an allen Tagen dieselbe, ihr N-Gehalt nach KÖNIG berechnet = 18,71 p. d. Die erwähnten Salze wurden in Dosen von 8 g p. d. gewonnen. Das NaCl erwies sich ohne jeden Einfluß, auch die Diurese vermehrte sich nicht, entgegen den Angaben von VOIT. Das Chlorkalium steigerte die bestehende mittlere Ausscheidung von 13,46 g N durch den Harn auf 14,21 am betreffenden u. auf 14,73 am nächstfolgenden Tage; in einer zweiten Versuchsreihe von im Durchschnitt 15,45 g auf 16,19 g, bez. 16,17 g. Unter dem Gebrauche von Chlorbidiom sank die Ausscheidung von 15,64 auf 13,48, bez. 13,85, bei einer zweiten Anwendung von 15,28 auf 13,24, resp. 13,71. Hierzu macht E. SALKOWSKI, der Referent in der Quelle, aus der vorstehendes Referat wieder entnommen ist, noch einige kritische Bemerkungen. (Inaug.-Diss. Halle 1893; Centr.-Bl. für med. Wiss. 39. 401—2. 9/6.) SACHSSE.

A. Béchamp, *Giebt es eine Verdauung ohne Fermente?* DASTRE hat vor einiger Zeit (94. I. 1112) die Umwandlungen untersucht, die Eiweißsubstanzen in Berührung mit antiseptischen Salzlagg. erfahren, wobei gefunden wurde, daß diese Umwandlungen dieselben sind, wie sie unter dem Einflusse von Magen- oder Pankreassaft erfolgen. DASTRE folgerte daraus, daß es eine Verdauung ohne Verdauungsfermente geben müsse. Lange vor DASTRE hat Vf. gezeigt, daß das allmähliche Verschwinden des in verd. HCl oder reines W., mit oder ohne Zusatz von antiseptischen Mitteln, eingetauchten Fibrins (mit dem auch DASTRE vorzugsweise arbeitete) keine einfache Lag., sondern das Resultat einer Umwandlung ist. Die Verss. DASTRE's bilden also eine Bestätigung dieser Verss. des Vfs. Auch darin stimmt Vf. noch mit DASTRE überein, daß es sich dabei nicht um die Wirkung einer aus dem Blute herkommen-

den Zymase handeln könne. Hier hört aber nun die Übereinstimmung auf, denn die Hypothese, daß die antiseptische Salzlag. das Agens der beobachteten Umwandlung sei, ist ebenfalls zu verwerfen. Die wahre Ursache liegt nach dem Vf. in anderen Verhältnissen. Das Fibrin löst sich unter Umwandlung auf, und diese erfolgt durch die Zymase, die durch seine eigenen Mikrozyten erzeugt wird. Vf. verweist in dieser Beziehung auf seine gemeinsam mit ESTOR im Jahre 1869 ausgeführte Unters. (69. 735). Demnach ist das Fibrin keine einfache Verb., sondern eine Pseudomembran, gebildet aus den Mikrozyten des Blutes und einer Substanz, die sie mit Hilfe der eiweißartigen Substanzen dieser Fl. abscheiden. (C. r. 118. 1157—60. [21/5.*]) SACHSSE.

K. Bülow, Glycerinphosphorsäure. Aus den Verss. des Vfs. geht hervor, daß die Glycerinphosphorsäure, gleichviel ob sie aus der Nahrung oder aus dem Organismus selbst kommt, im Körper nahezu vollständig zerlegt wird. Die dem Versuchstiere eingeführte Menge des Ca-Glycerinphosphats, entsprechend 11,52 g Distearinlecithin, übertraf bei weitem die täglich mit der Nahrung zugeführten Mengen von Lecithinen, u. trotzdem verläßt nur eine ganz geringe Menge Glycerinphosphorsäure unzers. den Organismus. Es ist also wahrscheinlich, daß die aus den Lecithinen, sei es im Darmkanale, sei es in den Geweben freierwerdende Glycerinphosphorsäure vollständig weiter zerlegt und als Phosphorsäure ausgeschieden wird. (PFLÜGER's Arch. 57. 89—92. 1/6. Rostock. Inst. für Pharmak. u. physiol. Chem.) SACHSSE.

K. Bülow, Verhalten einiger Benzaldehydderivate im tierischen Organismus. Es wurden untersucht: Hydrobenzamid, Benzylidendiiformamid, Benzylidendiacetamid, und -diureid. Alle diese Verbb. zers. sich mit verd. k. Mineralsäuren leicht in ihre Komponenten. *Hydrobenzamid* wird von Hunden und Kaninchen bis zu etwa 4 g täglich ohne Schaden vertragen. Steigert man aber die Dosen bis zu 8 g, so gehen die Tiere ein. *Benzylidendiacetamid* zeigte in Dosen bis zu 2 g pro Tag in zwei Portionen per os gegeben bei Hunden keine Wirkung. *Benzylidendiiformamid* wurde in zwei Portionen in Dosen bis zu 4 g pro Tag gegeben, das Befinden der Hunde blieb normal. *Benzylidendiureid* zeigte ebenfalls, in täglichen Dosen bis zu 3 g gefüttert, keine Wirkung auf den Organismus. Anschließend hieran wurde noch eine zweite Reihe von Benzaldehydderivaten zur Unters. gezogen, aus denen freilich der Benzaldehyd nicht mehr abgespalten werden kann. Hierzu gehören: *Amarin*, $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}\cdot\text{NH} \\ \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}\cdot\text{NH} \end{matrix} > \text{OHC}_6\text{H}_5$, das schon in einer Menge von 0,2 g Hunden und Kaninchen eingegeben, Vergiftungserscheinungen hervorruft. Wesentlich dasselbe Vergiftungsbild wie *Amarin* ergab auch *Methylamarin*. Beim *Lophin*, $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}\cdot\text{N} \\ \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}\cdot\text{N} \end{matrix} > \text{CHC}_6\text{H}_5$, konnte eine bestimmte Wirkung auf den Organismus nicht erkannt werden. (PFLÜGER's Arch. 57. 93—96. 1/6. Rostock. Inst. f. Pharmak. u. physiol. Chemie.) SACHSSE.

A. Calmette, Beitrag zur Kenntnis des Schlangengiftes. In Fortsetzung seiner früheren Unters. (92. I. 255) hat Vf. weiter mit dem Gifte von *Naja tripudians*, von der Tiger- und schwarzen Schlange (*Hyplocephalus curtus* et *pseudechis porphyriacus*) und der französischen Viper, *pelias berus*, Verss. angestellt. Das Material, welches Vf. besitzt, hatte, unter Zugrundelegung der BEHRING'schen Berechnung, für das Gift der *Naja* eine Toxizität von 1:4,000000 (0,25 g pro 1 kg, oder 1 g des Giftes tötet 4000 kg Kaninchen), von *Hyplocephalus* (0,29 mg pro 1 kg) 1:3450000, von *Pseudechis* (1,25 mg pro 1 kg) 1:800000 und von *Pelias* (4 mg pro 1 kg) 1:250000 ergeben. Das Schlangengift verhält sich verschieden gegen die einzelnen Tierespèces; Meerschweinchen sind empfindlicher, als Kaninchen, Hunde sind weniger empfindlich.

Vf. hat ferner das Verhalten des Schlangengiftes gegen Hitze und chemische Agenzien geprüft. Das Cobragift wird bei 98° C. in 20 Minuten zerstört, das Hyplo-

cephalagift hält selbst 100—102° 20 Minuten aus, das Gift von Pseudechis wird bei 99—100° zerstört, das von Peliass bei 95—97°. Die Entgiftung geht schneller in verd. Lsg. vor sich. 10%ige Soda- oder Pottaschelsgg. schwächen die Gifte beträchtlich und können sie sogar in 10—15 Minuten zerstören, haben dagegen in geringerer Konzentration keinen Einfluß mehr. O-haltiges W., Phosphorsäure, H_2SO_4 , HCl haben keine Einw., Ammoniumphosphat u. -sulfat bringen in den Lsgg. Ndd. hervor, welche giftig sind. Ammoniumpersulfat entgiftet die Lsgg., Jodjodkaliumlsg. (nach GRAM) und Jodtrichlorid (1:1000) rufen einen braunen, giftigen Nd. hervor. Bromwasser vernichtet das Gift, ebenso Chlorwasser u. 3 Tropfen einer Hypochloritlsg. (1:12). Sehr stark vernichtende Wirkung auf das Gift üben Lsgg. von $AuCl_3$ (1:100) aus, das Goldchloridnatrium und -kalium wirken schwächer ein. $PtCl_4$ verursacht wie $AuCl_3$ in den Giftlsgg., welche durch Erwärmen (15 Minuten) bei 88° enteiweißt sind, braune, gelatinöse Ndd., welche sich am Licht schwärzen. Der Nd. bleibt länger als 1 Stunde giftig in Berührung mit einem Überschuss von $PtCl_4$; nach und nach wird er aber entgiftet. Beim Zersetzen des Nds. durch H_2S findet Zers. des Giftes statt, während H_2S allein ohne Einfluß auf das Gift ist.

Vf. spricht schließlich über seine Verss., um Tiere gegen das Schlangengift zu festigen; dies ist ihm bis zu einem gewissen Grade gelungen. Als Gegenmittel gegen die Intoxikation nach dem Schlangenbiss empfiehlt er Injektionen von Goldchlorid- oder Hypochloritlsgg., welche bei Ggw. von $CaCl_2$ -Lsgg. keine Nebenwirkungen verursachen. Gegen Schlangengift gefestigte Tiere liefern ein Serum, welches man zur Immunisierung anwenden kann. (Ann. Inst. Pasteur 8. 275—91. PASTEUR's Inst. Paris.)

PROSKAUER.

O. Loew und M. Tsukamoto, *Über Giftwirkung des Dicyans, verglichen mit derjenigen vom Cyanwasserstoff*. Vf. studieren die Einw. dieser Verb. auf Mikroben, Bierhefe, Algen, Phanerogamen und niedere Wassertiere und finden, daß das Dicyan bei Pflanzen und niederen Tieren giftiger wirkt, als Cyanwasserstoff, während diese Verb. bei Wirbeltieren umgekehrt wirken. Den Grund für diesen Unterschied erblicken Vf. darin, daß die Wirbeltiere viel gelöstes Eiweiß in Blut und Lymphe besitzen, durch welches das Dicyan gebunden wird, bevor es die Nervenzentren erreicht, während der Cyanwasserstoff nicht gebunden wird. Die Bindung des Dicyans geschieht nach Vf. durch die Amidogruppen (vgl. E. BAMBERGER 93. II. 1004.) (Forschungsberichte über Lebensmittel 1. 237—43. 31/5. Tokio. Physiol. Chem. Univ.-Lab. Agrikultur-Abtlg.)

FROMM.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Emil Wiener, *Über einige Luftuntersuchungen in Kasernenräumen*. Die Interess. bestanden in Bestimmung der CO_2 , Temperatur, Feuchtigkeit; die erstere geschah nach der Methode von PETTENKOFER. Die Resultate sind tabellarisch geordnet. (Arch. Hyg. 20. 301—8. Chem. Lab. k. k. Milit.-Sanit.-Comité Wien.) PROSKAUER.

R. Klein, *Über das System Hermite*. In neuerer Zeit hat das Verf. von HERMITE zur Sterilisation von Abwässern etc. in Frankreich u. England allgemeines Aufsehen erregt. Nach dem Verf. wird Seewasser oder eine analoge Mischung von Kochsalz und $MgCl_2$ durch eine von HERMITE angewandte spezielle elektrische Maschine behandelt. Das Seewasser, bez. die Salzmischung soll nicht nur steril werden, sondern auch desinfizierende Eigenschaften haben. (Hier scheint ein ähnliches Präparat vorzuliegen, wie das von der Firma GRAF in Berlin s.Z. in den Handel gebrachte Ozonwasser. D. Ref.) Bei dem Verf. soll das $MgCl_2$ allein zers. werden, während das $NaCl$ nur als Leiter dient. „Das desinfizierende Prinzip der Hermiteflüssigkeit soll eine oxydierte Verb. des Chlors sein“ (wahrscheinlich $NaClO$. D. Ref.).

Verss. des Vfs. zeigten, daß nach dem System HERMITE behandeltes Seewasser in der That bakterienfrei wurde. Dagegen ließen sich fäkalhaltige Abwässer durch die Hermiteflüssigkeit nicht desinfizieren; im Gegenteil vermehrten sich die Bakterien reichlich im Gemisch. Auch in Bouillon befindliche Keime von Cholera u. Typhus ließen sich dadurch nicht vernichten. (Hyg. Rundsch. 4. 337—39. London.) PROSK.

Adolf Klett, Die Frage der Flußverunreinigung. Die Verss. bezogen sich auf den Einfluß, welchen die Verdünnung einer Jauche mit Flußwasser auf das Wachstum der Bakterien ausübt. Dabei zeigte es sich, daß in den konzentrierteren Mischungen eine reichere Entwicklung von Bakterien stattfand, als in den verdünnteren. In letzteren nimmt nicht nur je nach dem Grade der Verdünnung die absolute Zahl der Keime ab, sondern namentlich ist auch ein relativ schwächeres Wachstum derselben zu beobachten. Einzelne Arten verschwinden bei starker Verdünnung mit der Zeit ganz. Hieran knüpft Vf. die Annahme, daß mit der Verdünnung auch die Verminderung der Infektionsgefahr zunimmt, denn es sei vorauszusetzen, daß pathogene Keime noch rascher, als die Keime des Abwassers erliegen. Daran sich anschließende Verss. über das Verhalten der Cholera- und Typhusbacillen in solchen Wässern ergaben zuvörderst, daß diese Bakterienarten im Abw. nicht bald zu Grunde gehen, sondern noch längere Zeit am Leben bleiben, ja daß sie sogar unter Umständen in demselben sich ganz bedeutend vermehren können. Selbst im filtrierten Abwasser fand eine Vermehrung, wenn auch in geringerem Maße, als im unfiltrierten, statt. Im Abwasser, das in Abstufungen von 1:5 bis 4000 mit Leitungswasser verdünnt worden war, waren nach 2 Tagen die Typhusbacillen in allen Proben nachweisbar, die Cholerabacillen nur in den stärkeren Konzentrationen; dasselbe Resultat ergab sich am vierten Tage für Typhusbacillen, dagegen waren die Cholerabacillen überall verschwunden. Am 6. Tage waren nur die ersteren in den Verdünnungen 1:10 und 1:500 aufzufinden.

Vf. schließt aus den Verss., daß der Grad der Verdünnung der Nährlsg. nächst der Sedimentierung vielleicht der wichtigste Faktor bei der Selbstreinigung der Flüsse ist. Nur muß man die Minimalgrenze der Verdünnung erheblich größer nehmen, als bisher (1:15), wenn ausschließlich dieser Faktor wirksam sein soll. (Diss. Berlin 1893. Hyg. Inst. Berlin.) PROSKAUER.

Th. Bokorny, Über die Beteiligung chlorophyllführender Pflanzen an der Selbstreinigung der Flüsse. Vf. tritt den Ausführungen SCHENCK's (94. I. 86) entgegen. Das W. des Flusses fern vom Ufer ist nicht vegetationslos, es enthält außer den Bakterien freischwimmende Diatomeen. Die Bakterien spielen bei der Flußreinigung so lange die wichtigste Rolle, solange der Gehalt des W. an organischer Substanz ein sehr hoher ist; erst wenn dieser unter eine gewisse Grenze gesunken ist, können Algen wachsen. Vf. beschäftigte sich speziell mit dem Verhalten der Algen, besonders auch Diatomeen gegen diejenigen Stoffe, welche in den Sielen hauptsächlich enthalten sind, die Fäulnisprodukte und Bestandteile des Harns. Flüchtige Fettsäuren, Indol, Skatol, Phenylessigsäure, Harnstoff etc. wurden in geeigneten Legg. bei Luftzutritt und CO₂-Ausschluß den Algen dargeboten. Das Resultat war meist positiv. Löw und Vf. haben im Isarwasser fern vom Ufer ca. 800 Diatomeen-individuen pro 1 l gefunden. Die Unters. wurde so angestellt, das 1 l des etwa 10 m vom Ufer entnommenen W. mit einigen Kubikzentimetern Chlf. geschüttelt u. stehen gelassen wurde. Die getöteten Diatomeen sammelten sich am Boden an u. wurden mikrosk. gezählt. Das Flußbett der Isar besteht an einigen Stellen aus Wiesen von Algen und Diatomeen, und so läßt ihr W. einen Teil seiner organischen Substanz in diesen zurück.

Die Fähigkeit der Algen und anderer grüner Pflanzen, organische Stoffe aller Art zu verarbeiten, ist geradezu staunenswert. Spirogyren machten aus Essigsäure

Stärke. Algen bilden aus Glykokoll, Leucin u. Tyrosin reichlich Stärke. Diatomeen vermögen sich von den genannten organischen Stoffen nicht zu ernähren, sie bilden daraus Fett (nicht Stärke). Vf. giebt schließlic eine orientierende Zusammenstellung dessen, was man über „*Flusvegetationen*“ weiß. (Arch. Hyg. 20. 181—96.)

PROSKAUER.

Werner Kummel, *Einige die Filtration des Wassers betreffende Fragen*. Vf. unterzieht die s. Z. vom Kaiserl. Gesundheitsamte (vgl. hierzu PFECKE, 94. I. 782, Koch, 93. II. 227) über die Wasserfiltration (Sandfilter) aufgestellten Thesen einer Kritik. Nach Vf. kann eine Filtergeschwindigkeit von 100 mm nicht als Maximum angesehen werden, da bei seinen Verss. die Filtrate dreier Filter, welche mit 50, 100 und 200 mm Geschwindigkeit arbeiteten, keinen Unterschied in der Mikrobenzahl aufwiesen. Die günstigste Filtriergeschwindigkeit sei bei den verschiedenen Wasserorten verschieden und hänge von den mineralischen, vegetabilischen u. animalischen Beimischungen ab. Der Unterschied zwischen einem frisch angelassenen und einem mit frischer Sandschicht versehenen Filter sei bedeutend. Im ersteren Falle wirke die Filtration schon 6—12 Stunden nach der Füllung mit W. zufriedenstellend, in letzterem dauere dies 4—7 Tage. Vf. hält nicht die Zahl der Mikroben, die in 1 ccm W. enthalten ist, wichtig für die Beurteilung, vielmehr wäre die Feststellung der Bakterienarten hierfür maßgebend. (J. f. Gasbel. 36. 612; Hyg. Rundsch. 4. 358 bis 359. Altona.)

PROSKAUER.

J. König u. A. Bömer, *Beschaffenheit der Luft in Baumwollspinnereien*. Die Luft in Baumwollspinnereien soll einen mittleren Feuchtigkeitsgrad besitzen; eine wasserarme Luft (unter 25—30% relative Feuchtigkeit) macht die Baumwolle brüchig; eine zu feuchte Luft bewirkt, daß die Baumwolle an den Spindeln klebt (80% rel. Feuchtigkeit). Vff. untersuchten die Luft der Gronauer Baumwollspinnerei, in der eine besondere Luftzuführungs- und Durchfeuchtungsvorrichtung besteht, auf Feuchtigkeits-, CO₂- und Keimgehalt. Hierbei wird auf die interessante Erscheinung aufmerksam gemacht, daß die für das Verarbeiten trocken gemachte Luft viel Wasser aufnimmt, wodurch eine Überfeuchtung des Spinnraumes selbst bei Anwendung einer Befuchtungsvorrichtung nicht stattfindet.

Eine Lüftung der Spinnräume unter gleichzeitiger Zuführung von Feuchtigkeit ist daher nicht nur für den Spinnvorgang, sondern auch für die beschäftigten Arbeiter von belang. Nimmt man dazu thunlichst kühles W., so erreicht man zwar eine schnellere Abkühlung der Räume, aber nur eine geringe Anreicherung mit Wasserdampf, weil die Menge des gasförmigen Dampfes mit sinkender Temperatur rasch abnimmt. Es wird sich daher empfehlen, stets mittelwarme Luft (von etwa 12—15° C.) einzuführen und in die Anfeuchtungsschächte bei vorhandenem kalten W. gleichzeitig Wasserdampf einzuleiten, um die Luft bei mittlerer Temperatur vollständig mit W. zu sättigen, eine Maßregel, die auch schon hier u. da mit bestem Erfolg angewendet wird. Hierauf beruht auch wohl die in vorstehender Fabrik gemachte Beobachtung, daß die Luftanfeuchtung in der wärmeren Jahreszeit besser gelingt, als in der kälteren. (Arch. Hyg. 20. 295—300. Münster i. W.)

PROSKAUER.

J. Mayrhofer, *Zur Entkeimung des Fluswassers*. Der anfangs gelatinöse, dann kristallin. werdende Nd., welcher durch Kalkwasser in CO₂-haltigem W. hervorgerufen wird, befreit das W. von Keimen. Beim Zusatz relativ großer Mengen wird das W. absolut keimfrei; die Wirkung kann hier ebensowohl eine chemische wie eine mechanische sein. Daß in der That eine mechanische Wirkung statt hat, erhellt aus der Einw. geringerer Kalkmengen, bei welcher das Wasser zwar nicht keimfrei, aber doch von der Hauptmenge der Keime befreit wird. (Forschungsberichte über Lebensmittel 1. 254—56. 31/5. Mainz.)

FROMM,

Rudolf Hefelmann, Über Ätzkalk enthaltendes Brunnenvasser. Ein Brunnenvasser, das zu verschiedenen Zeiten 448—161—707—637 mg freien Ätzkalk im Liter aufwies, stammte aus einem Brunnen, der mit Cementsteinen ausgemauert worden war, welche noch nach Monate langer Berührung mit W. viel Ätzkalk an W. abgaben (10 g Stein gaben an 1 l W. 56 mg CaO ab). Ein 8 Tage alter Moniercement gab dagegen pro 10 g nur 30 mg CaO an 1 l W. ab. Schlecht verbundene Cementsteine, welche dauernd oder doch lange Zeit freien Ätzkalk an W. abgeben, sind von der Verwendung zum Ausmauern von Brunnenschächten auszuschließen, da ätzkalkhaltiges Wasser für alle praktischen Zwecke untauglich ist. (Pharm. Centr.-H. 35. 313—14. Dresden. Lab. Vfs.)

HEFELMANN.

A. M. Villon, Asiatisches Brot. Dasselbe soll für Diabetiker mehr leisten als das Glutenbrot, Aleuronatbrot, Mandelbrot u. a. präparierte Brote, welche immer noch mehr oder weniger Kohlehydrate enthalten. Es wird aus dem Samen der *Chinesischen Bohne* hergestellt, welche sehr wenig Kohlehydrate, dagegen sehr viel Eiweiß enthält.

	Ochsenfleisch	Chinesische Bohne
Wasser	74,00%	9,37%
Eiweiß	22,74 „	26,63 „
Fett	2,30 „	17,00 „
Kali	0,54 „	3,16 „
Phosphorsäure	0,66 „	1,47 „

LEDEUIL hat aus der Chinesischen Bohne das sogen. asiatische Brot hergestellt, dessen Zus. mit derjenigen des gewönl. Brotes in folgender Tabelle verglichen wird:

	Asiatisches Brot		Weizenbrot	
	Frisch	Trockensubstanz	Frisch	Trockensubstanz
Wasser	32,70	—	34,95	—
Eiweiß, verdaulich .	15,01	22,31	6,16	9,46
Eiweiß, unverdaulich	1,15	1,70	2,22	3,40
Fett	32,36	48,10	0,34	0,52
Stärke	8,71	12,94	44,72	68,74
Zucker	2,76	4,11	—	—
N-freie Extraktivstoffe	1,99	2,80	9,94	15,29
Rohfaser	1,88	2,79	—	—
Phosphorsäure . . .	0,73	1,09	0,25	0,39
Andere Mineralstoffe	2,80	4,16	1,43	2,20.

„Asiatisches Brot“ enthält somit mehr als doppelt soviel verdauliches Eiweiß und noch nicht $\frac{1}{5}$ soviel Kohlehydrate als Weizenbrot. Wegen dieser Zus. und wegen seines guten Geschmackes empfiehlt sich dasselbe als Diabetikerbrot. (Rev. intern. falsific. 7. 150—51.)

HEFELMANN.

W. E. Wadman, Cremor tartari-Ersatzmittel: ihre Chemie u. Analyse. Cremor tartari-Substitute sollen den Weinstein in den Backpulvern ersetzen. Ihr wirksamer Bestandteil ist in allen Fällen Monocalciumphosphat, $\text{CaH}_2\text{P}_2\text{O}_6$. Man kann diese Präparate in zwei Klassen einteilen: 1. in solche, welche durch Einw. von H_2SO_4 auf Beinschwarz (Spodium) hergestellt worden sind. Abfiltrieren des CaSO_4 , Verdampfen des $\text{CaH}_2\text{P}_2\text{O}_6$ zur Krystallisation, Mischen mit Stärke und Mahlen. Das Endprod. besteht hauptsächlich aus einem Gemisch von $\text{CaH}_2\text{P}_2\text{O}_6$ mit Stärke, enthält aber daneben 1—6% freie H_3PO_4 und unl. Phosphate von Ca, Fe und Al. Im amerikanischen Handel heißen diese Prodd. „Leached goods“. — 2. Die zweite Klasse wird aus reiner weißer Knochenasche durch Behandlung mit der berechneten Menge

konz. H_2SO_4 hergestellt; das Endprodukt, eine Mischung von $CaH_2P_2O_7$ mit $CaSO_4$, wird ohne vorgängige Trennung getrocknet und vermahlen. Stets enthalten diese Prodd. auch wenig freie H_2PO_4 , viel unl. Phosphate, zumal $Ca_3P_2O_8$, und wenig oder gar keine Stärke. Der $CaSO_4$ -Gehalt, der in dem Handelsnamen „Sulphate of lime base goods“ deklariert wird, ist nicht als Verfälschung zu beurteilen.

Als Beispiele der Zus. beider Typen führt Vf. folgende Analysen an:

	W.	$CaH_2P_2O_7$	$MgH_2P_2O_7$	H_2PO_4	$Ca_3P_2O_8$
I. Klasse, Prozente	4,41	49,67	2,75	2,02	13,08
II. Klasse, Prozente	2,42	29,48	3,54	0,73	8,66

	$CaSO_4$	SiO ₂	Stärke	Alkalien
I. Klasse, Prozente	0,85	0,3	26,00	0,92
II. Klasse, Prozente	48,70	0,13	3,27	3,07.

Die Acidität der Klasse I. beruht lediglich auf dem Gehalt an $CaH_2P_2O_7$ und H_2PO_4 ; durch Neutralisation mit Na_2CO_3 entstehen hauptsächlich $Ca_3H_2P_2O_8$ und Na_2HPO_4 . Die Rk. tritt in k. und h. Lag. in gleichem Maße auf. Neutralisiert man dagegen die Prodd. der Klasse II. mit $NaHCO_3$, so tritt in der Kälte, in erster Phase, zwar die nämliche Rk. ein; es entstehen $3Na_2HPO_4$ und $3CaSO_4$, beim Erhitzen jedoch setzen sich diese in $Ca_3P_2O_8$, $3Na_2SO_4$ und H_2PO_4 um, und die freigewordene H_2PO_4 treibt eine neue Menge CO_2 aus $NaHCO_3$ aus. Während bei Klasse I. alle CO_2 auf einmal frei gemacht wird, tritt bei Klasse II. die CO_2 allmählich aus, um so mehr, je länger die Mischung gekocht wird. Klasse II. wirkt also ähnlich wie K-Ditartarat, das in der Kälte swl. ist u. deshalb anfangs nur wenig CO_2 und erst beim längeren Erwärmen alle CO_2 in Freiheit setzt. $CaSO_4$ in Klasse II. kann deshalb nicht als Verfälschung angesehen werden, sondern vielmehr als ein Mittel, das die gute Wirkung des Backpulvers wesentlich fördert.

Analyse der Weinsteinersatzmittel. Zur Bestimmung des Wirkungswertes der Prodd. der Klasse I. ist es gleichgültig, ob man k. oder h. mit Alkali titriert; bei Prodd. der Klasse II. titriert man tropfenweise erst k. mit $NaOH$ -Lösung und viel Phenolphthalein als Indikator bis zur Rosafärbung, kocht dann sofort auf und titriert dann abermals mit $NaOH$ -Lsg. bis zum Erscheinen der Rosafärbung. Der Endpunkt ist schwer zu treffen. Da nach CATLIN beim Backprozeß die Chemikalien höchstens eine Minute lang einer Temperatur von 100° ausgesetzt werden, so genügt kurzes Aufkochen bei der Probe, u. man berücksichtigt eine bei längerem Sd. weitergehende Rk. nicht.

H_2PO_4 wird durch Titration mit Alkali u. Methylorange als Indikator bestimmt, da Methylorange indifferent gegen die Phosphate $R'H_2PO_4$ ist. Die in Form von EH_2PO_4 vorhandene Phosphorsäure wird aus der Diff. der in W. l. P_2O_5 der wss. Lag. u. der freien P_2O_5 ermittelt; der Gehalt an P_2O_5 in unl. Form durch Differenz der Gesamt- P_2O_5 (nach PEMBERTON 94. I. 105. 927) u. der in W. l. P_2O_5 . (J. Amer. Chem. Soc. 18. 333—44.) HEFELMANN.

H. Weigmann, Bericht über die Fortschritte auf dem Gebiete der Milchbakteriologie und Milchhygiene. Vf. stellt die auf diesem Gebiete erschienenen Arbeiten zusammen und kommt zu dem Schluß, daß die bakteriologische Seite der Milchwirtschaft des Molkereiwesens besonderer Pflege bedarf, um auf die gleiche Höhe zu kommen, wie die chemische Seite dieser Betriebe. (Forschungsberichte über Lebensmittel 1. 243—49. 31/5.) FROMM.

H. Weigmann und Gg. Zirn, Über seifige Milch. (Centr.-Bl. f. Bakter. und Parasitenk. 15. 463—70. C. 94. I. 166. Kiel.) PROSKAUER.

Giuseppe Sartori, Verhinderung des Ergrünens des lombardischen Käses. Daß dieses Ergrünen von dem bei der Bereitung des Käses aus den kupfernen Gefäßen

aufgenommenen Kupfer herrührt, weiß man schon lange u. wird auch von dem Vf. nicht bestritten. Er zeigt nur, daß blank geputztes Cu viel leichter angegriffen wird und daher das Grünwerden begünstigt, als nicht geputztes Kupfer. (Staz. sperim. agric. ital. 26. 264—69. 7/5.) SACHSSE.

E. von Freudenreich, *Versuche, das Blähen der Käse durch Salzzugaben zu hindern*. Ein Salzzusatz von 3% zur Käsemasse ist im stande, das Blähen der Käse zu verhindern, ohne die Reifung hintenanzuhalten. Das Verf. hat den Nachteil, daß die gesalzene Molke nicht mehr gut an die Schweine verfüttert werden kann; man hilft sich jedoch teilweise damit, daß man vor dem Salzen $\frac{1}{2}$ der Molke abschöpft. Das Verfahren gestaltet sich so, daß, nachdem der Käse die nötige Temperatur erreicht hat, also 54—56° C., man ihn einen Augenblick stehen läßt und dann $\frac{1}{2}$ der Molke abschöpft. Darauf setzt man noch so viel Kochsalz zu, daß die im Kessel befindliche Fl. 3% daran enthält. Der Käse wird dann wie gewöhnlich weiter behandelt. (Landw. Jahrb. Schweiz. 1893; Milch-Ztg. 23. 230—32.) PROSKAUER.

Charles M. Blades, *Chesterkäse*. Der Wert des Chesterkäses ist sehr heruntergegangen, hauptsächlich deswegen, weil die Milch, bevor sie zur Käsebereitung verwendet wird, vielfach halb abgerahmt wird. In 6 Proben variierte der Gehalt an W. von 52,60—36,10%, an Fett von 9,85—30,67%, an Casein von 32,95—24,44% und an Asche von 5,00—3,90%. (Analyst 19. 131—33. [2/5.].) BODLÄNDER.

Valerian von Klecki, *Untersuchungen über das Ranzigwerden und die Säurezahl der Butter*. Die Ranzidität der Butter läßt sich zwar nicht ohne weiteres mit Hilfe der Aciditätsbestimmung messen, wohl aber wächst die Acidität der Butter stetig mit der Zeit, und zwar rasch unter gewöhnlichen Umständen, langsam bei Einw. von Sonnenlicht oder von Wärme; durch Sonnenlicht werden die Bakterien getötet, durch Wärme in der Säureproduktion gehemmt. Eine im Sonnenlichte oder in der Wärme aufbewahrte Butter kann „ranzig“ sein, ohne „sauer“ zu sein. Es läßt sich aus der Säurezahl nur dann auf die Ranzidität der Butter schließen, wenn die Art ihrer Aufbewahrung bekannt ist. Bei der Säuerung der Butter spielen die Bakterien die wichtigste Rolle, während die Oxydation des Butterfettes in bezug auf Bildung freier Säure in weit geringerem Maße hierbei in Betracht kommt. Die in der Butter vorkommenden Bakterien (cfr. nachsteh. Ref.) sind vorzugsweise fakultativ anaërob und vertragen Lichtabschluß. Eiskälte und Brüttemperatur hemmen die Bakterien in ihrer Säureproduktion. Fluorkalium (4%) vermag die Entwicklung der säurebildenden Bakterien der Butter fast völlig zu unterdrücken; mit Kaliumfluorid imprägnierte Butter bewahrt ihr Aroma, ihren Geschmack u. ihre Konsistenz. Wegen der giftigen Eigenschaften des Fluors und mit Rücksicht auf den unangenehmen Geschmack, den das KF der Butter verleiht, ist dasselbe jedoch, wie alle anderen chemischen Zusätze (NaCl ausgenommen) als Konservierungsmittel nicht anwendbar. Das Kochsalz wirkt gärungshemmend auf die Bakterien; der Caseingehalt übt wenig Einfluß auf deren Säuerung aus, indem bei einer äußerst geringen Menge Casein die Säuerung doch rasch eintreten und zunehmen kann.

Die Bakterien sterben ab, nachdem sie ein bestimmtes Quantum Säure in der Butter gebildet haben. Aus diesem Grunde vermehrt sich der Säuregehalt einer Butter von einem bestimmten Zeitpunkte ab nicht mehr. Dieses Maximum an Säure beläuft sich auf etwa 17—18 Ranziditätsgrade. Licht bei Luftabschluß u. Luft bei Lichtabschluß haben, was die Säuerung der Butter betrifft, gleiche Wirkung; in beiden Fällen bildet sich im Butterfette (wie RITSERT nachwies) keine Säure, u. daher finden wir in der Butter nur so viel Säure, als durch die Bakterien erzeugt werden konnte. Eiskälte wirkt auf die Butter bei Lichtmangel in ungefähr demselben Grade gärungshemmend, wie NaCl bei Lichtzutritt. Das zur Säurebestimmung in der Butter übliche Verf. ist sehr mangelhaft, u. die mit dessen Hilfe ermittelten Zahlen-

werte sind wenig zuverlässig; sollen richtige Resultate nach diesem Verfahren erzielt werden, so muß der Absorption der Kohlensäure der Luft Rechnung getragen werden. (Stauffer-Leipzig 1894; Milch-Ztg. 23. 186—87. 202—3.) PROSKAUER.

Valerian von Klecki, *Über einige aus ranziger Butter kultivierte Mikroorganismen*. Vf. beschreibt fünf anaërobe Bakterienpezies, welche er aus ranziger Butter isoliert hat. Diese Bakterien entwickeln sich auf der gewöhnlichen Nährgelatine nur langsam, und erst nach mehreren Passagen auf letzterer wird ihr Wachstum ein besseres. Unter den Bakterien sind Diplokokken u. Tetrakokken gefunden worden. Bei der Säuerung der Butter kommt diesen Bakterienformen die Hauptrolle zu. Sie zers. zwar reines Fett nicht, wohl aber den vorhandenen Milchzucker in Milchsäure. (Centr.-Bl. f. Bakter. und Parasitenk. 15. 354—62. [22/1.] Leipzig. Lab. von MARPMANN.) PROSKAUER.

R. Hess und Alfr. Guillebeau, *Zur infektiösen Agalaktie der Ziegen*. Der Anfang der Krankheit macht sich durch eine intramamäre Gerinnung der Milch und eine sehr schnell abnehmende Milchsekretion bemerkbar. Der höchste Grad der Veränderung der Milch bestand in einem totalen Gerinnen; dadurch wurde eine trübe Molke sichtbar, in der weiße Flocken schwammen. Gewöhnlich war die Milch weiß oder grauweiß und etwas klebrig. Die Zus. der Milch bei Agalaktie zeigt folgende Zusammenstellung:

	Ziege				Normale Ziegenmilch		
	2	6	8	10	Minimum	Maximum	Mittel
Dt.	1,027	1,0322	1,0325	1,0317	—	—	—
Fett, Prozente	1,54	2,94	1,54	3,51	2,47	9,38	4,09
Albumin, Prozente . .	—	4,89	—	5,74	2,38	4,45	3,69
Zucker „	—	3,03	—	2,50	3,0	5,72	4,45
Mineralstoffe „ . . .	—	0,98	—	1,14	0,35	1,36	0,86
Milchsäure „	—	0,1574	—	—	—	—	—

Aschenanalysen gaben in Prozenten der Asche:

	P ₂ O ₅	CaO	Cl	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃	MgO	Fe
Bei Ziege 6	31,80	23,87	19,49	2,16	—	—	—	—
„ 10	25,82	19,97	20,45	12,74	20,36	0,36	3,45	0,33.

Die Abweichungen sind ähnlich wie bei Euterentzündungen: Die Milch nimmt an Fett, Zucker, P₂O₅, CaO, MgO und K₂O ab u. an NaCl zu. Die aus der Milch dargestellten Käse waren entweder hochgradig rissig oder sehr stark gebläht. Vf. beschreiben die Krankheitssymptome. (Landw. Jahrb. Schweiz 1893; Milch-Ztg. 23. 345. 2/6.) PROSKAUER.

Heinrich Trillich, *Die „Manipulationen“ am gebrannten Kaffee*. Vf. tadelt zunächst die vielfach eingeführten neuen Röstmaschinen, bei denen die Heizgase direkt durch das Röstmaterial hindurchgesaugt werden. Ein derartiges Verf. ist entschieden als ein Rückschritt in der Kaffeebehandlung zu bezeichnen. Der Hauptvorteil, der damit beabsichtigt wird: Ersparnis an Zeit und Brennmaterial, wird bei den neuen „Schnellröstern“ entweder nicht erreicht, oder es geschieht auf Kosten der Qualität des Kaffees. Andererseits wird durch eine Übereilung des Röstens ein Produkt erzeugt, welches bald ranzig wird, da das Fett zum größten Teil an die Oberfläche der Bohnen tritt, wo es dem Einfluß der Oxydation preisgegeben ist. Bohnen von drei derartig behandelten Kaffees wurden oberflächlich mit Ä. behandelt u. ergaben mehr als die zehnfache Menge Fett an der Oberfläche, als normaler Kaffee enthält; sie waren höchstens 8 Tage alt, in Originalpacketen verpackt u. total ranzig.

Moderne Schnellröstmaschinen bewirken häufig auch das Gegenteil: sie bringen zwar eine normale Oberfläche, aber ein nicht gares Inneres hervor. Die Analyse ergibt dann einen zu niedrigen Gehalt an Extraktivstoffen. Vf. betont diese Mängel der Schnellröstmaschinen im Gegensatz zu den empfehlenden Gutachten, welche man denselben ausgestellt hat.

Von hervorragender Wichtigkeit für den Röstkaffeehandel ist die Normierung des zulässigen Maximalgehaltes an Wasser. Die Verss. des Vfa. haben gezeigt, daß der Trockenverlust bei verschiedenen Kaffeesorten, auch bei längerem Lagern, niemals über 5% steigt. KORNATH's Maximalziffer von 12% ist daher viel zu hoch gegriffen. Jeder Wasserezusatz ist als Fälschung zu betrachten. Das sog. „französische“ Verf., welches auf dem Zusatz der kondensierten Röstdämpfe (Sève) zum gerösteten Kaffee beruht, ist ebenfalls im wesentlichen nichts anderes als eine Beschwerung des Kaffees mit W., da die beabsichtigte Anreicherung mit Coffein u. Cafféol doch nur in verschwindendem Maße statt hat. So behandelte Bohnen ergeben 8—12% Trockenverlust und sind von schlechter Qualität. — Die Behandlung der Kaffees mit alkal. Legg. vor dem Rösten ist nicht zu beanstanden, weil dadurch schlecht schmeckende Bestandteile entfernt werden. Während des Röstens oder nachher sind solche Zusätze entschieden zu vermeiden. Von anderen sog. „Verbesserungsmitteln“ erwähnt Vf. den auch von STUTZER (94. I. 915) angeführten „Coffein“, dessen exorbitanter Preis in keinem Verhältnis zu der damit erzielten, ebenfalls noch fraglichen Qualitätsverbesserung steht, ferner den Zusatz von Surrogaten (Feigenkaffee etc.), u. die Verwendung von Kaffeeschalenrohextrakten. Die Kaffeefruchtschalen enthalten allerdings, wovon Vf. sich überzeugt hat, qualitativ dieselben Stoffe wie die Bohnen, und eine Qualitätsverbesserung unreinschmeckender Kaffees mit feineren Schalensorten erscheint bei reeller Handhabung nicht aussichtslos.

Vf. befürwortet schließlich, ganz im Sinne der STUTZER'schen Ausführungen eine gesetzliche Festlegung der erlaubten u. unerlaubten Manipulationen, hauptsächlich aber des Maximalwassergehaltes. (Z. angew. Chem. 1894. 321—28. 1/6.) MEYER.

Fälschung von Weinen. Weißweine, die mit Obstweinen verschnitten sind, lassen sich sowohl durch die Analyse wie auch durch die Geschmacksprobe leicht von reinem Traubenwein unterscheiden. Bei einem Rotwein mit 7,25% A., 2,6% Extrakt, 0,3% Aache, 0,48% freier Säure und 0,335% Glycerin war durch Vergären von fertigem Cider mit Weintrestern ein Produkt hergestellt worden, das sich auch betreffend des Alkoholgehaltes dem Traubenwein näherte. Der Nachweis der Fälschung wurde durch Bestimmung der Äpfelsäure und durch die Geschmacksprobe geführt. (Der sich auf die Äpfelsäurebestimmung gründende Nachweis ist unsicher, da junge Traubenweine viel Äpfelsäure und sehr wenig Weinsäure enthalten können. D. Ref. (Rev. intern. falsific. 7. 149.)

HEFELMANN.

Fälschung von Reismehl. Eine Probe Reisfuttermehl enthielt 19,3% gemahlene Marmor, 9,3% Sand und außerdem viel Reisschalen. (Rev. intern. falsific. 7. 142. Bonn. Landw. Vers.-Stat.)

HEFELMANN.

T. F. Hanausek, Über einige gegenwärtig im Wiener Handel vorkommende Gewürzfälschungen. (Forts. v. 94. I. 1009.) II. Pfeffer: Vf. unterscheidet zwei Gruppen verfälschten Pfefferpulvers. 1. Außerordentlich verfälschte Ware, deren größter Teil aus Bestandteilen der Pfefferfruchtschale, d. i. aus Pfefferabfall (mit Spindeln) besteht. Als fremde Bestandteile finden sich Olivenkernmehl und Tannenholzmehl. Auch in ganzem Pfeffer entdeckt Vf. unter anderem kleine hirngeschnittene Holzstückchen. 2. Eine minder verfälschte Ware, die hauptsächlich aus minderwertigem, schwarzem Pfeffer (also nicht nur aus Abfall) besteht, mit Beimischung von Olivenkernöl und von Gewebeelementen nicht näher ermittelter Abstammung. (Schluß folgt.) (Z. Nahrungsm. Hyg. Waar. 8. 115—16. 13/5. Wien.)

FROMM.

Pharmazeutische Chemie.

R. Huguet, Offizinelle Phosphorsäure. Fälschung durch Mononatriumphosphat. Offizinelle H_3PO_4 , welche frei von fremden Säuren, sowie von K und NH_4 war, auch die vorgeschriebene D. besaß, verbrauchte unter Anwendung von Orange III als Indikator zu wenig N.-Lauge zur Neutralisation. Sie erwies sich als stark mit NaH_2PO_4 verfälscht. Zur Bestimmung des NaH_2PO_4 -Gehaltes fällte Vf. h. mit $Ba(OH)_2$, filtrierte, entfernte Ba im Filtrat durch H_2SO_4 und wog Na als Na_2SO_4 . Auch ein Verf. von GROS — Fälln. von NaH_2PO_4 in der zum Sirup eingeeengten Säure durch überschüssigen 96%ig. A. — führte, und zwar schneller, zu annähernd wichtigen Resultaten. Aufschluß giebt auch schon neben der Bestimmung von D. eine Titration, zuerst unter Verwendung von Orange III bis zur Entfärbung und darauf mit Phenolphthalein als Indikator bis zum Verschwinden der Rotfärbung. (J. Pharm. Chim. [5.] 29. 492–93.)

HEFELMANN.

Léo Vignon, Haltbarkeit verdünnter Sublimatlösungen (vergl. 94. I. 219). Die Veränderungen, die Sublimatlagg. von 1:1000 erleiden, beruhen hauptsächlich auf der allmählichen Zufuhr von alkal. reagierenden Substanzen, sei es durch das W., bei der zur Bereitung der Lagg. gedient hat, oder durch die Luft oder durch die Glasgefäße, die die Lagg. enthalten. Hierzu kommt noch der Einfluß von Stäubchen organischer Natur, die das Quecksilber reduzieren und aus seiner Lagg. fällen. (C. r. 112. 1099–1101. [15/5.])

SACHSSE.

E. Mylius, Neue Unreinheiten in Calcaria carbonica und Unguentum Hydrargyri cereum. In der für Zahnpulver viel verwendeten Calcaria carbon. levis kommt seit einiger Zeit öfters Ätzkalk vor; letzteres ist durch feuchtes Curcumapapier leicht nachzuweisen. — Für Unguent. Hydrarg. cin. scheint in manchen Fabriken das Quecksilber mit Kautschuklag. verrieben zu werden, statt mit Fett. Beim Schmelzen solcher Salbe setzt sich das Metall, von der Kautschukmasse umhüllt, am Boden des Gefäßes in Form eines Kuchens ab, welcher sich nicht wieder in der Fettmasse verteilen läßt.

Die von SALZER (94. I. 1097) beschriebene Verunreinigung der Phosphorsäure sammt jedenfalls von der Herstellung irgend eines Halogenalkyls, etwa des Bromäthyl, mittels Br u. P her. Das Verhalten der Verunreinigung entspricht demjenigen einer Äthylphosphinsäure mit Äthylphosphorsäure. (Pharm. Ztg. 39. 319. 5/5.) PROSK.

Theod. Salzer, Zu acidum phosphoricum. Auf die von MYLIUS (s. vorst. Ref.) geäußerte Annahme zurückkommend, daß die vom Vf. gefundene Verunreinigung der künstlichen Phosphorsäure (94. I. 1097) Äthylphosphin- oder Äthylphosphorsäure sein könne, teilt dieser mit, daß die Säure kalt mit $KMnO_4$ versetzt u. dann dest., Essigsäure im Destillat liefert; dies macht die Ggw. einer äthylirten Phosphorsäure sehr wahrscheinlich. Gegen die Identität mit diesen Verb. spricht das Verhalten zu Silbernitrat u. beim Erhitzen, sowie zu Eiweißlagg. Vf. setzt seine Unters. fort. (Pharm. Ztg. 39. 343. 5/5. [11/5.] Worms.)

PROSKAUER.

Vaselon. Dieses Ersatzmittel für Vaseline ist eine Lösung der Produkte der trockenen Dest. von Stearinsäure, bezw. Rinderfett mit Kalk (Skaron, bezw. Margaron genannt) im Vaselineöl. (Neueste Erfindungen und Erfahrungen; Pharm. Centr.-H. 36. 280.)

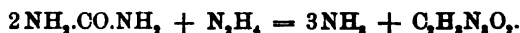
HEFELMANN.

A. Tschireh, Versuch eines natürlichen Systems der sogenannten „neuen Arzneimittel“. Vf. disponiert die neueren organischen Arzneimittel nach ihrer chemischen Natur in 18 Familien: Phenole, Säuren, acetylierte Amide etc. Die physiologische,

resp. therapeutische Wirksamkeit der einzelnen Verbb. wird nur gestreift, was bei der Fülle des Stoffes, welcher in den Rahmen eines Vortrages zusammengedrängt ist, begreiflich erscheint. Mit Recht warnt Vf. am Schluss vor der fortgesetzten Einführung immer neuer Heilmittel, ehe noch die alten auf ihre Brauchbarkeit sorgfältig geprüft sind. Auch die Ausstellungen, welche an der häufig nichts-, oft auch zuvielsagenden Nomenklatur gemacht werden, sind beachtenswert. Man wähle als Handelsnamen lieber solche, welche an die Konstitution der betr. Körper erinnern (Phenacetin, Salacetol, Salol etc.), als solche, welche die beabsichtigte Wirkung in einem möglichst glänzenden Licht erscheinen lassen sollen. Als Ziel der nächsten Zukunft bezeichnet Vf. eine Theorie der Heilwirkung auf Grund der chemischen Konstitution der synthetisch dargestellten Heilmittel. (Schweiz. Wchschr. Pharm. 32. 182. 194. 202. 213. 221. Bern.)

Meyer.

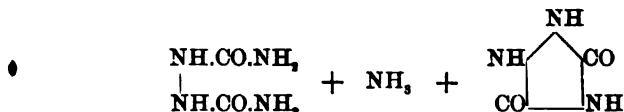
G. Pellizzari u. G. Cuneo, *Urazol und Triazol*. Als Urazole hat PINNER (87. 1285) Derivate des fünfgliedrigen Ringes $\text{NH} \begin{smallmatrix} \text{NH.CO} \\ \text{CO.NH} \end{smallmatrix}$ bezeichnet. Vff. haben das Urazol selbst durch Einw. von Harnstoff auf Hydrazin dargestellt. Die Rk. erfolgt unter Elimination von 3 Mol. NH_3 und läßt sich durch folgende Gleichung darstellen:



In Praxi lassen sich dabei zwei Phasen festhalten. Bei relativ niedriger Temperatur entweichen nur 2 Mol. NH_3 , und es entsteht Hydrazodicarbonamid (vergl. CURTIUS und HEIDENREICH (84. I. 422):

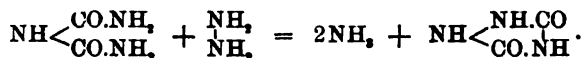


Beim Erwärmen auf seinen F. verliert das Hydrazodicarbonamid 1 Mol. NH_3 und bildet Urazol:

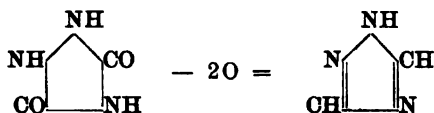


Das Urazol ist ll. in W., wl. in A., unl. in Ä. Es l. sich sehr gut in konz. HCl u. krystallisiert daraus unverändert. Mit Salpetersäure oxydiert es sich sofort unter Aufbrausen, wobei die Fl. eine flüchtige Rotfärbung zeigt. Ammoniakal. Silberalg. wird durch Urazol leicht, alkal. Cu-Lsg. nur schwer reduziert. Mit Eisenchlorid giebt Urazol eine schöne Rotfärbung. Urazol rötet energisch blaues Lackmuspapier u. zers. Carbonate. Von Salzen wurden dargestellt: das *Monokaliumsalz*, $\text{C}_2\text{O}_2\text{N}_4\text{H}_2\text{K}$, nicht in fester Form erhalten, das *Ammoniumsalz*, $\text{C}_2\text{O}_2\text{N}_4\text{H}_2\text{NH}_4$, bildet weisse Krystalle, die indes wenig beständig sind. Das *Silbersalz*, $\text{C}_2\text{O}_2\text{N}_4\text{H}_2\text{Ag}$, bildet ein weisses, amorphes Pulver. Das *Bariumsalz*, $(\text{C}_2\text{O}_2\text{N}_4\text{H}_2)_2\text{Ba} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, bildet farblose Krystalle, die ihr Krystallwasser erst bei 130° vollständig verlieren. Mit Blei scheint auch ein Salz $(\text{C}_2\text{O}_2\text{N}_4)_2\text{Pb}_2$ zu bestehen.

Das Urazol kann auch leicht durch Einw. von Biuret auf Hydrazin erhalten werden:



Urazol unterscheidet sich von Triazol durch 2 Atome O, die das Urazol mehr enthält. Um diese Reduktion auszuführen, haben die Vff. das Phosphorpentasulfid angewandt, das in ähnlichen Fällen schon erfolgreich angewandt wurde. Die Rk. trat auch leicht und mit guter Ausbeute ein:



Annali Chim. Pharm. 19. 260—73. Mai. Genua.)

SACHSSE.

Kurt Wolf, Über Desinfektion mit Sapokresol. Vf. experimentierte mit den Sapokresolen SCHWEISSINGER, von denen das mit I bezeichnete Präparat aus 100% ig. Kresolen, das Präparat II aus 60% igen Kresolen und Seife bereitet ist. Die Sapokresole besitzen nach den Verss. die nämlichen Vorzüge, wie die übrigen Kresole, d. h. sie wirken in geringeren Konzentrationen entwicklungshemmend, in stärkeren bakterientötend, ohne dabei dieselben gewebeschädigenden Einflüsse an den Tag zu legen, wie die sog. starken Antiseptica. Sie verhalten sich genau so wie Lysol und Creolin, haben vor diesen aber den Vorzug der grösseren Billigkeit voraus. (Arch. Hyg. 20. 219—41. [8/4.*] Dresden Ges. f. Natur- u. Heilk.)

PROSKAUER.

A. Trillat, Über das Formol. Als Rkk. auf das Formol, Formaldehyd, wendet Vf. sehr verd. Anilinwasser an, oder die Farbenreaktion des Benzhydrols. Dimethylanilin u. konz. H_2SO_4 werden mit der zu untersuchenden Fl. erhitzt und nach dem Alkalisieren wird der Überschuss des ersteren verjagt. Man filtriert, säuert das Filter n und beobachtet seine Färbung, indem man es mit PbO , bestreut. Eine Bläuung zeigt die Ggw. von Formol an.

In einer Verdünnung von 1:5000 wirkt das Formol fäulniswidrig; diese Fähigkeit kann selbst noch bei Verdünnungen von 1:12000 wahrgenommen werden. Nach Vf. wird die Entwicklung von Milzbrandbacillen bei 1:60000 verlangsamt, und eine Lsg. von 1:10000 tötet sie nach STAHL in $\frac{1}{4}$ Stunde. Vf. rekapituliert die Verss. von ARONSON, STAHL u. a. über die antiseptischen Eigenschaften von Formollsgg. 89. I. 90; II. 460; 91. I. 688; 92. I. 524; II. 224. 457. 579; 93. I. 750; II. 691; 94. I. 218. 292. 521. 1066). Die Giftigkeit des Formols ist eine sehr geringe: 0,66 g subkutan sind für Meerschweinchen nicht tödlich. In einer mit Formoldämpfen gesättigten Atmosphäre können die Tiere ohne Unbehagen lange leben.

Die von den verschiedenen Autoren angegebenen Zahlen für die antiseptische und desinfizierende Wirkung des Formols gehen zwar weit auseinander, aber auch für das Sublimat ist das Gleiche zu verzeichnen. Es liegt dies an den Bedingungen, unter denen experimentiert wird. Wie das Formol selbst, so besitzen auch seine Dämpfe antibakterielle Kraft, worüber Vf. wieder eine Zusammenstellung seiner und der Verss. Anderer angibt. Die Formoldämpfe durchdringen die zu desinfizierenden Objekte schnell; sie verhalten sich ähnlich in dieser Beziehung, wie an freier Luft. Dabei zeigen sie die gleiche Einwirkungskraft, wie das gelöste Formol. (J. Pharm. Chem. [5.] 29. 537—44. 1/6.)

PROSKAUER.

W., Zur Unterscheidung der Pflanzenwachse. Man löst die Probe in der zehnfachen Menge sd. Chlf. und kühlt durch Einstellen in k. W. 1. Die Chloroformlsg. bleibt klar. a. Ä. löst das Wachs völlig. α . Alkoh. FeCl_3 -Lsg. giebt in der alkoh. Wachslsg. einen auch beim Erhitzen unl. Nd. = Wachs von *Myrica quercifolia*. — β . FeCl_3 färbt die alkoh. Wachslsg. schwarz = Wachs von unbestimmten *Myrica*-arten. — γ . FeCl_3 färbt braun ohne Bildung eines Nd. = Wachs von *Myrica cerifera*, Orizabawachs. — b. A. l. das Wachs nur teilweise. Man kocht das Wachs mit der zehnfachen Menge alkoh. KOH-Lsg. bis zur Verseifung und erwärmt die Seife mit der 100fachen Menge W. α . Die gebildete Seife ist völlig l. in W. = Japanwachs. — β . Sie ist nur teilweise l. = afrikanisches Bienenwachs. — 2. Die Chloroformlsg. wird beim Abkühlen wolkig. a. Alkoh. Pb-Acetatlsg. erzeugt in alkoh. Wachslsg. nach einigen Minuten eine Trübung = Wachs von Stocklack. — b. Alkoh. Pb-Acetatlsg.

trübt nicht. α . Die äther. Lsg. wird nach Zusatz des gleichen Volums A. trübe = Brasilwachs. — β . Sie bleibt damit klar = Bahiawachs. (Amer. Drugg.; Pharm. Centr.-H. 35. 278.)

HEFELMANN.

Th. Schlösing *fil.*, *Darstellung von nikotinreichen Produkten*. Bekanntlich bekämpfen Gärtner manche Pflanzenkrankheiten erfolgreich mit Tabakextrakt, einen viel ausgedehnteren und wichtigeren Gebrauch macht man aber in Südamerika von dem Tabaksextrakt als bestes Heilmittel gegen die die dortigen Schafheerden häufig dezimierende Krätze. Der Tabaksextrakt ist also der Gegenstand einer ausgedehnten Industrie, sowie eines bedeutenden Handels. Die Argentin. Republik hat im Laufe eines der eben verfloßenen Jahre mehr als 3 000 000 kg davon eingeführt. Zur Darst. der Handelsware dampft man Tabaksaft bis zur breiigen, kaum flüssigen Konsistenz ein. Diese Konzentration hat den Zweck, die Gärung der Extrakte zu verhindern, da diese verdünnt sehr schnell anheimfallen, und außerdem die Transportkosten zu vermindern. Dabei wird aber auf den Nikotingehalt, der doch wesentlich für die Wirkung des Tabaksextraktes, sehr geringe Aufmerksamkeit verwandt, und derselbe schwankt daher thatsächlich auch innerhalb sehr weiter Grenzen.

Um diese Schwierigkeiten zu vermeiden, schlägt Vf. ein anderes Verf. vor. Er versetzt den Saft mit einer fixen Base und destilliert dann mit Wasserdämpfen. Die Dest. wird in einem eigentümlichen Apparate vorgenommen, der nicht näher beschrieben wird, in welchem der Saft von oben nach unten fließt, während der Wasserdampf die umgekehrte Richtung einschlägt. Kondensiert man den aus dem Apparat tretenden Wasserdampf, so erhält man eine Fl. mit etwa demselben Alkaloidgehalt wie der Saft. Natürlich lassen sich auch viel gehaltreichere Präparate erhalten, wenn man die Wasserdämpfe durch einen Schwefelsäuretrum gehen läßt. Dabei bildet manchmal der Gehalt des Saftes an Ammoniak eine Schwierigkeit, weil das Ammoniak natürlich auch mit überdestilliert und als Ammoniumsulfat auskrystallisierend leicht die Röhren verstopft. (C. r. 118. 1053—55. [7/5.],)

SACHSE.

Adolf Conrady, *Über Galbanumharz*. Ein Auszug aus der im Arch. der Pharm. 232. 98 (94. I. 1059) veröffentlichten, ausführlicheren Abhandlung. (Pharm. Ztg. 39. 362. 23/5.)

MEYER.

Niederstadt, *Weinbeurteilung, besonders von Süßweinen*. Vf. bespricht in kurzen Zügen den gegenwärtigen Stand der Beurteilung der Medizinalweine u. führt Analysen von drei guten Tokayer an, welche allen Anforderungen entsprechen. Im Anschluß an diese Analysen werden noch die Analysen von zwei Bordeauxweinen u. drei Kognakproben wiedergegeben, welche sich als gut erwiesen. (Pharm. Centr.-H. 35. 303—4. Hamburg.)

HEFELMANN.

Oskar Liebreich, *Der Chlorgehalt des Adeps lanae*. In Erwiderung auf die Mitteilung von ARNOLD (94. I. 1091) veröffentlicht Vf. Analysen, welche von BEISS, FRIEDHEIM u. C. VIROHOW ausgeführt worden sind. Dieselben ergaben für Adeps lanae, das aus unplombierten Büchsen Berliner Apotheken entnommen war, 0,31, 0,32 u. 0,33%, Cl, für Adeps lanae aus verschiedenen plombierten Büchsen, die aus dem Handel bezogen waren, 0,12, 0,196 und 0,74%, Chlor. Die Zahlen sind das Mittel mehrerer übereinstimmender Analysen. Dr. ROTHMANN habe ärztlicherseits nachweisen können, daß Adeps lanae eine nachteilige Wirk. bei seiner therapeut. Anwendung äußere, eine Thatsache, welche dem Vf. auch von anderer Seite bestätigt worden ist, u. welche er auf den Chlorgehalt zurückführt. (Pharm. Ztg. 39. 408. 9/6.)

PROSKAUER.

Agrikulturchemie.

F. Strohmer, H. Briem und A. Stift, *Weitere Beiträge über den Nährstoffverbrauch und die Stoffbildung der Zuckerrübe im zweiten Wachstumsjahre*. In ein-

früheren Arbeit (92. II. 122) haben Vff. dargethan, daß die Ansicht LEPLAY's, daß die Zuckerrübe in ihrem zweiten Wachstumsjahre das zur Entwicklung der krautartigen Teile notwendige Baumaterial nur den ausgepflanzten Wurzeln entnimmt, nicht zutreffend ist. Da bei diesen Verss. nur halbe Rüben zum Anbau gebracht worden waren, und E. v. PROSKOWERZ gezeigt hatte, daß halbierte Rüben auf die Gewichtseinheit ursprünglichen Wurzelgewichts mehr Stengel u. Samen produzieren, als ganze Rüben, so konnte dieser Umstand, trotzdem die von den Vff. in allen Verss. erzielte Mehrproduktion eine so große war, daß sie auch hierdurch keineswegs hätte erklärt werden können, immerhin als Einwand gegen die allgemeine Gültigkeit der damaligen Schlußfolgerungen verwendet werden. Dies war der Grund, daß Vff. im vergangenen Jahre ihre Verss. in modifizierter Form, nämlich unter Verwendung ganzer Rüben, wiederholten.

Die wichtigsten Ergebnisse ihrer Verss. fassen Vff. in folgende Sätze zusammen: 1. Unter noch nicht näher bestimmten Verhältnissen besitzt eine behufs Samengewinnung ausgesetzte halbe Rübe eine größere Produktionskraft, als eine zum gleichen Zwecke verwendete ganze Rübe. — 2. Die in einer ausgesetzten ganzen Rübenwurzel vorhandenen anorganischen und organischen Stoffe sind ebenso wenig wie jene einer halben Wurzel nicht ausreichend für die Produktion von Blättern, Stengeln u. Samenknäueln, so daß demnach die Samenrübe zur normalen Entwicklung der Zufuhr von Nährstoffen bedarf, und diese, wenn sie im Boden in nicht genügender oder in nicht assimilierbarer Form vorhanden sind, künstlich durch Düngung zugeführt werden müssen. — 3. Die Art der Produktion in bezug auf den Anteil, den die Hauptgruppen der chemischen Pflanzenbestandteile am Aufbau der neu produzierten Pflanze nehmen, ist bei Verwendung halber Samenrüben keine andere, als bei Verwendung ganzer Rüben. — 4. Bei der Entwicklung der Zuckerrübe im zweiten Wachstumsjahre findet in der vorhandenen u. neu produzierten Trockensubstanz der ganzen Pflanze eine allmähliche Abnahme des Gehaltes an N-freien Extraktivstoffen statt, die namentlich auf eine allmähliche Verminderung dieser Stoffe in der Trockensubstanz der Wurzel zurückzuführen ist. Dagegen zeigt die Trockensubstanz der sich entwickelnden Pflanze eine allmähliche Steigerung an Rohfaser, N-haltiger Substanz und Aschebestandteilen.

5. Am Schlusse der Vegetation findet sich der höchste Eiweiß- und N-Gehalt in der Trockensubstanz der Samenknäuel, dagegen jener der Aschenbestandteile in den Blättern und Stengeln. — 6. Die Aufnahme der anorganischen Pflanzennährstoffe beginnt bei der Samenrübe bereits in ihrem ersten Entwicklungsstadium. — 7. Den N-freien organischen Reservestoffen der ausgesetzten Rübenwurzel fällt wahrscheinlich die Aufgabe zu, in dem ersten Entwicklungsstadium der Samenrübe jene Wärme, resp. Energie zu liefern, die zur Ausführung der Wachstumsarbeit notwendig ist. — 8. Der N als Pflanzennährstoff besitzt bei der Samenrübe die größte Bedeutung für die Produktion u. Art des Samens. Überhaupt scheinen die Eiweißstoffe, ebenso die N-freien Extraktivstoffe im Leben der Pflanze dieselbe physiologische Rolle zu spielen, wie in dem des tierischen Organismus. (Österr.-ung. Z. Zucker-Ind. u. Landw. 23. 240—56. 1/6.) SACHSSE.

Aimé Girard, Vermehrung der Ernten durch Einverleibung starker Gaben von Schwefelkohlenstoff in den Boden. Die ersten Beobachtungen hierüber wurden gegentlich von Verss. zur Vernichtung der Nematoden im Boden durch Schwefelkohlenstoff gemacht. In einen Boden mit nematodenhaltigen Rüben wurden pro Ar nicht weniger als 33 kg Schwefelkohlenstoff gebracht, wodurch die Rüben u. mit diesen auch die sämtlichen in ihnen befindlichen Nematoden vernichtet wurden. In dem folgenden Jahre (1888) wurde in denselben Boden Weizen gesät, der auf den im Vorjahre mit Schwefelkohlenstoff behandelten Stellen viel besser gedieh, als auf den

nicht behandelten Stellen. Um diese Beobachtung weiter zu verfolgen, wurden nun in den folgenden Jahren 1891 und 1892 etwas methodischere Verss. angestellt. Auf der Farm der Fasanerie bei Joinville-le-Pont wurden auf einem kiesigen und wenig fruchtbaren Boden neben einander zwei Streifen von je 5 Ar abgemessen. Der ein Streifen wurde mit einem 1 m tiefen und ebenso breiten Graben umgeben. Keiner der Streifen erhielt Düngung, der mit dem Graben umgebene Streifen erhielt aber 33 kg Schwefelkohlenstoff pro Ar. Jeder Streifen wurde in fünf Rechtecke zerlegt, von denen jedes zu einer besonderen Kultur benutzt wurde, nämlich zu Weizen, Hafer, Zuckerrüben, Kartoffeln und Klee.

Die Vermehrung der Ernten auf dem geschwefelten Boden im Vergleich zu den nicht geschwefelten war wiederum deutlich und namentlich auch bei dem Klee sehr merkbar. Um aber auch zu sehen, ob der Einfluß des Schwefelkohlenstoffs sich länger als ein Jahr merkbar mache, stellte Vf. in dem geschwefelten und nicht geschwefelten Boden im folgenden Jahre (1892) abermals mit denselben Pflanzen Verss. an, wobei er diese nur die Plätze wechseln ließ. Der Unterschied zeigte sich zu Gunsten von „geschwefelt“ noch bedeutender, als in dem Vorjahre. Die folgenden Zahlen geben an, um wie viele Prozente die Ernte auf den geschwefelten Parzellen die Ernte auf den nicht geschwefelten übertraf.

1891.

Weizen	{ Körner	15,46	Zuckerrüben	16,37
	{ Stroh	22,22		15,03
Hafer	{ Körner	9,09	Klee { frisch	29,09
	{ Stroh	30,00		bei 100° getrocknet . . 67,24

1892.

Weizen	{ Körner	verloren	Hafer	{ Körner	100,00
	{ Stroh	80,64		{ Stroh	59,29
Zuckerrüben		29,35	Klee, lufttrocken		119,74

Vf. wirft nun die Frage nach der Wirkungsweise auf. Soll man in dem Schwefelkohlenstoff ein Anregungsmittel für die Vegetation sehen, das wäre zwar keine unmögliche, aber doch eine gesuchte Erklärung, denn die nächste Erklärung liegt doch wohl darin, daß der Schwefelkohlenstoff ein tödliches Gift für niedere Organismen und für Insekten ist, welche die Würzelchen in schädigender Weise angreifen. Die Mikroorganismen in dem gewöhnlichen Sinne dieses Wortes scheinen dagegen der Wirkung des Schwefelkohlenstoffs zu widerstehen, wenigstens hatten die knöllchenbildenden Bakterien des Klees und die Nitrifikationsbakterien keine Schädigung erlitten. Dagegen sah man Legionen von Insekten aus den mit Schwefelkohlenstoff versehenen Erden austreten und nach dem vergeblichen Vers., zu entfliehen, alsbald absterben.

Eine weitere Frage wäre, ob die landwirtschaftliche Praxis von diesen Erfahrungen Nutzen ziehen könnte. Die oben erwähnten Gaben von Schwefelkohlenstoff sind allerdings mit dem gewöhnlichen Betriebe ganz unvereinbar, da sie bei dem niedrigsten Preise des Schwefelkohlenstoffs eine Ausgabe von 1000 Frs. pro Hektar darstellen. Man fragt sich indes, ob so starke Dosen nötig sind, u. ob es nicht möglich sein wird, Dosen zu finden, deren Anwendung durch die starke Erntevermehrung auf der anderen Seite rentabel gemacht werden kann. (C. r. 118. 1078—83. [15/5.*]) SACHSE.

v. Liebenberg, *Düngungsversuche zu Hafer und Gerste unter Berücksichtigung der chemischen Bodenanalyse*. Die Verss. wurden in bestehenden Wirtschaften nach folgendem Plane eingerichtet: 4 Parzellen blieben ungedüngt, 3 Parzellen erhielten Chilesalpeter, 3 Parzellen Chilesalpeter und wasserlösliche Phosphorsäure in Form von Spodiumsuperphosphat. An Chilesalpeter wurde zu Gerste 150 kg pro Hektar, zu Hafer

20 kg gegeben, an wasserlöslicher Phosphorsäure zu beiden 50 kg pro Hektar. Die benutzten Böden waren ziemlich verschiedener Art: tiefe, humose Lehmböden, Löss, milder, humoser Diluviallehm, Gneißverwitterungsboden u. a. Aus den Ergebnissen von 15 mit Gerste und von 10 mit Hafer angestellten Verss. schließt Vf., daß in allen ohne Ausnahme eine mehr oder weniger bedeutende Wirkung des N in der Form von Chilesalpeter aufgetreten ist. Die Düngung mit P_2O_5 und N hat in einer Reihe von Fällen keine Wirkung gegenüber der N-Zufuhr allein ausgeübt, in anderen ist eine solche mehr oder weniger deutlich hervorgetreten.

Was die Frage betrifft, ob die Ergebnisse der vorliegenden Verss. eine Prognose über die Wirkung des Kunstdüngers erlauben, wenn die chem. Zus. des Bodens bekannt ist, so glaubt Vf., zu dem Schlusse berechtigt zu sein, daß für Gerste, bei ähnlichen Witterungs- und Düngungsverhältnissen, wie bei den in Rede stehenden Verss. Böden, die unter 38—40 Meterzentner P_2O_5 pro Hektar in der Krume den Pflanzen darbieten, für eine Düngung mit P_2O_5 dankbar sind, reichere nicht, wenn nicht die N-Düngung bedeutend vergrößert wird. Die Verss. mit Hafer liefern ein ähnliches Ergebnis, wobei die stärkere N-Düngung des Hafers zu berücksichtigen ist. Keiner der Böden war so N-reich, daß er nicht mehr oder weniger, je nach dem Vorrat an P_2O_5 für eine starke N-Düngung dankbar war, und selbst die phosphorreichsten Böden lieferten bei gleichzeitigem P_2O_5 - u. N-Überschuß einen Mehrertrag. (Mitteilungen des Vereins zur Förderung d. landw. Versuchswesen in Österreich 1892. I. 3—48; BIED. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. 23. 364—66. Juni.) SACHSSE.

E. v. Proskowetz jun., *Düngungsversuche zu Futterrüben unter Berücksichtigung der chemischen Bodenanalyse.* Die Verss. wurden an 5 Orten nach folgendem Plane angestellt: I. 4 Parzellen blieben ungedüngt oder wurden dort, wo Stallmistdüngung zu Futterrüben üblich ist in möglichst gleichmäßiger Weise mit Stallmist, wie alle übrigen Parzellen gedüngt. II. 3 Parzellen erhielten pro Hektar 200 kg Chilesalpeter, teilweise außerdem Stallmist. III. 3 weitere Parzellen neben 200 kg Chilesalpeter oder Chilesalpeter u. Stallmist noch 50 kg wasserlösliche P_2O_5 . Aus den Versuchsergebnissen zieht Vf. den Schlufs, daß N in allen Fällen die Menge des Ertrages gesteigert hat. Wasserlösliche P_2O_5 hat in zwei Fällen sehr erheblich gewirkt, in zwei Fällen nicht, einmal ein wesentliches Sinken der Erträge verursacht. Dasselbe war bei Verwendung von flüssiger P_2O_5 der Fall. Die Ergebnisse der Bodenanalyse liefern teilweise eine gute Erklärung für die beobachtete Düngerwirkung, teilweise stehen sie jedoch in geradem Gegensatz zu derselben. (Mitteilungen des Vereins zur Förderung d. landw. Versuchswesens in Österreich 1892. I. 49—58; BIED. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. 23. 366—67. Juni.) SACHSSE.

Max Fischer, *Die wirtschaftlich wertvollen Bestandteile im Roggenkorne unter dem Einflusse der Düngungsweise, der Jahreswitterung und des Saatgutes.* Aus der chemischen Zus. der geernteten Körner sucht Vf. den Einfluß der Witterung und Düngung zu ermitteln. Der Gehalt an N-freien Extraktstoffen und Fett schwankt am stärksten nach den Jahren, ist weniger von der Düngung abhängig. Feuchtwarme, schneige Witterung während der Zeit der Kornentwicklung bedingt hohen Gehalt an N-freien Extraktstoffen. Jahrgänge mit hohem Fettgehalte sind arm an N-freien Extraktstoffen. Mistdüngung und reine N-Düngung scheinen den Fettgehalt etwas erhöhen zu können. Der niedrigste Aschengehalt tritt durchgehends nach reiner N-Düngung auf. Aus der Besprechung aller Daten zieht Vf. folgende Schlüsse: Reiche Strohernten, wie sie durch Witterung oder Düngung verursacht werden, und einseitige Mineraldüngung bewirken niedrigen N-Gehalt. Den höchsten Gehalt an Rohprotein erzielt Stallmistdüngung, N + Mineraldüngung in Form künstlicher Düngemittel liefert mittleren Rohproteingehalt, einseitige N-Düngung hohen. Ungedüngter Roggen ist meist ziemlich reich an N. Bei mangelhaftem Saatgute scheinen

auch einseitige Mineraldüngung und $N +$ Mineraldüngung höheren N-Gehalt der Körner zu veranlassen, als einseitige N-Düngung und ungedüngtes Feld.

Das prozentische Verhältnis des reinen Eiweißstoffes zum Gesamtstickstoff steigt und fällt meist mit der Aschenmenge. Bei reiner Mineraldüngung ist daher durchschnittlich die größte, bei einseitiger N-Düngung die kleinste Menge des Gesamtstickstoffes in Form von Eiweiß vorhanden. Die größte absolute Menge wirklichen Eiweißes findet sich nach Mistdüngung (höchster Gehalt an Gesamtstickstoff und Asche), die kleinste nach reiner Mineraldüngung (hoher Aschen-, aber niedriger Gesamtstickstoffgehalt), die unverdauliche N-Substanz ist bei gleicher Sorte, gleichem Klima u. Boden ziemlich konstant. Bei sehr niedrigem Hektolitergewicht ist nicht nur der Prozentsatz des unverdaulichen Proteinstickstoffes, sondern auch das Verhältnis desselben zum Gesamtstickstoff hoch. Sehr niedriger Gesamtstickstoff und sehr hoher Aschengehalt bieten keine Gewähr für ein besonders hohes Verhältnis des verdaulichen Reinproteinstickstoffes zum Gesamtstickstoff, bei Jahrgängen mit hohem Gesamtstickstoff und niedrigem Aschengehalte pflegt aber nur eine relativ kleine Menge des Gesamtstickstoffes in Form von verdaulichem Protein aufzutreten. Eine zweckentsprechende Vereinigung von Mineral- und N-Düngung wird neben reichlichem verdaulichem Proteinstickstoff ein günstiges Verhältnis desselben zum Gesamtstickstoff liefern. Besonders zeichnet sich die Mistdüngung durch höchsten Gehalt an verdaulichem Protein und hohem Verhältnis desselben zum Rohprotein aus. (Ber. a. d. physiol. Lab. d. landw. Inst. d. Univ. Halle, Heft X. 34; BIED. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. 23. 368 bis 372. Juni.)

SACHSSE.

Märcker, Untersuchungen der Vegetationsstation in Halle a. S. 1. Das Phosphorsäurebedürfnis verschiedener Bodenarten und die Dauer der Wirkung älterer Phosphorsäuredüngungen. Die Dauer der Nachwirkung der Phosphorsäuredüngung war bei weitem nicht so lang u. so intensiv, als man von vornherein erwarten durfte, indem selbst die P_2O_5 -reichsten Bodenarten schon bei der dritten Ernte in ihren Erträgen nachzulassen begannen. Hiernach ist zu fürchten, daß man von einer im Vorrat gegebenen P_2O_5 -Düngung durch die Nachfrucht nicht die ganze oder nur den größten Teil der von den ersten Feldfrüchten im Boden zurückgelassenen P_2O_5 gewinnen kann.

2. Die Wirkung des Thomasphosphatmehles und die Nachwirkung desselben gegenüber der wasserlöslichen P_2O_5 . Das verwandte Thomasphosphat gab gegenüber der wasserlöslichen P_2O_5 eine Wirkung von etwa 65%. Bei Anwendung gleicher Phosphorsäuremengen erhielt man durch das Thomasmehl zwar die gleichen Strohmenngen von Sommerroggen, aber in der Körnerproduktion war die wasserlösliche P_2O_5 weit überlegen. Auch durch die stärksten Düngungen mit Thomasmehl konnte man die mit weit geringeren Mengen wasserlöslicher P_2O_5 erzielten Körnererträge nicht erreichen. Wenn hiernach auch das Thomasmehl bei geringeren Gaben eine seinem Preise entsprechende Wirkung geäußert hat, so ist dasselbe doch im allgemeinen weit hinter der l. P_2O_5 zurückgeblieben. Das Gleiche war bezüglich der Nachwirkung des Thomasmehles der Fall.

3. Der Wert des sogenannten konzentrierten Rinderdüngers aus Ungarn. Der Rinderdünger ist kein Düngmittel, von dem man eine rentable Wirkung erwarten kann. Offenbar besteht seine N-haltige Substanz nur aus humifizierten organischen Stoffen, die sich erfahrungsmäßig im Boden nur sehr langsam zers.

4. Der Düngewert der im Knochenmehl enthaltenen P_2O_5 und des N. Der N der verschiedenen Knochenmehle besaß eine recht gute Wirkung u. ergab beachtenswerte Mehrerträge, die unter Umständen an die durch Nitrate erzeugten herankommen. Dagegen wirkte die P_2O_5 in sehr P_2O_5 -armen Bodenarten ebenso unbefriedigend, wie schon WAGNER beobachtet hat. Günstiger hinsichtlich der P_2O_5 -Wirkung

des Knochenmehles fielen die Versuche aus, die mit P_2O_5 -reicheren Bodenarten angestellt wurden.

5. *Die Wirkung extremer Düngungen auf die Zusammensetzung der Zuckerrüben.* Man kann, ohne Schädigung des Zuckergehaltes der Rübe befürchten zu müssen, sehr viel höhere Gaben von Kalisalzen darreichen, als man bisher geglaubt hat. (Es wurden bis zu 40 Doppelzentnern Kainit pro Hektar gegeben.) Empfindlicher dagegen zeigten sich die Rüben hinsichtlich des Zuckergehaltes gegen starke Chilealpeterdüngungen. (Magdeburgische Ztg. Nr. 410 und 413; BIED. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. 23. 374—76. Juni.) SACHSSE.

H. Weiske, *Beeinflussen die in Vegetabilien vorkommenden Fermente die Ausnutzung der Nahrung im Organismus?* ELLENBERGER und HOFMEISTER haben gezeigt, daß amylolytische und auch proteolytische Fermente in Körnern wie Hafer, Mais, Reis etc. sehr verbreitet sind, und daß bei Verfütterung derartiger Substanzen im rohen Zustande ein großer Teil der oft recht erheblichen Zuckerbildung im Magen auf Rechnung des in den betreffenden pflanzlichen Nahrungsmitteln enthaltenen amylolytischen Fermentes gesetzt werden muß. Um zu prüfen, ob die in rohen pflanzlichen Nahrungsmitteln enthaltenen Fermente auf die bessere Ausnutzung der Nahrungstoffe im Organismus von Einfluß sind, stellte Vf. einen Vers. mit zwei Kaninchen an. Dieselben erhielten täglich dieselbe Menge Hafer, nur mit dem Unterschiede, daß der Hafer des einen zur Tötung der darin enthaltenen Fermente längere Zeit auf 100° erhitzt worden, der des anderen im rohen Zustande war. In einer zweiten Periode wurde dann die Fütterungsweise umgekehrt, so daß jetzt das Kaninchen, das erst den rohen Hafer erhalten hatte, den erhitzten bekam und umgekehrt. Die Vers. zeigten, daß in beiden Fällen die Nahrung gleich gut verdaut wurde, daß also unter normalen Verdauungsverhältnissen im Organismus die Ggw. von Verdauungsfermenten in der Nahrung keinen Einfluß auf deren bessere Ausnutzung ausübt. (Ztschr. physiol. Chem. 19. 282—84. 19/5. Breslau. Tier.-chem. Inst.) SACHSSE.

Analytische Chemie.

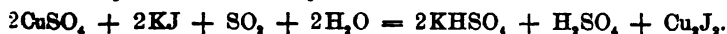
Dioscoride Vitali, Die schweflige Säure als Mittel für indirekte maßanalytische Bestimmungen. Im Anschluß an seine jüngsten Mitteilungen über die Verwendung von SO_2 in der Maßanalyse (94. I. 696) giebt Vf. nachstehende Verf. zur maßanalytischen Bestimmung des $HgCl_2$ u. des $CuSO_4$ mittels SO_2 u. der SO_2 -Bestimmung mittels $CrSO_4$. — 1. Bestimmung von $HgCl_2$. SO_2 wirkt auf neutrale $HgCl_2$ -Lsg. folgendermaßen:



Man versetzt neutrale $HgCl_2$ -Lsg. mit überschüssiger SO_2 -freier SO_2 -Lösung und erwärmt auf $70-80^\circ$. Man filtriert vom Nd. ab, wäscht bis zur neutralen Rk. aus, entfernt im Filtrat SO_2 durch Erwärmen auf $60-80^\circ$, versetzt mit Phenolphthalein und titriert mit $\frac{1}{10}$ Normal-NaOH-Lsg. bis zur Rotfärbung. Das Verfahren ist zur $HgCl_2$ -Bestimmung in Sublimatverbandstoffen nicht anwendbar, da diese freie Säure enthalten. — 2. Bestimmung von $CuSO_4$. $CuSO_4$ u. KJ zers. sich wie folgt:



Bei Ggw. von SO_2 verläuft die Rk. jedoch anders:



Man versetzt überschüssige $CuSO_4$ -Lösung mit überschüssigem KJ und darauf tropfenweise mit SO_2 -Lsg. bis zur Entfärbung (bei Ggw. von Stärkelsg. gegen Ende

der Rk.). Darauf setzt man Phenolphthalein hinzu u. titriert mit $\frac{1}{10}$ Normal-NaOH-Lsg. bis zur Rotfärbung. 1 ccm Lauge entspricht $0,012469 \text{ CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$ oder $0,00316 \text{ g Cu}$. — 3. Bestimmung von SO_2 . Mit CuSO_4 nach 2. 1 ccm $\frac{1}{10}$ Normal-NaOH-Lsg. zeigt $0,0016 \text{ g SO}_2$ an. (Boll. chim. Farmac. 1894 Nr. 9; Apoth.-Ztg. 9. 449.)

HEFELMANN.

F. Gantter, Apparat zur Herstellung von 50 mm Wasserdruck bei der Bestimmung des Kältepunktes der Öle. Der Apparat besteht aus dem zweiarmligen Kölbchen A, in dessen Hals ein mit einem Glashahn c versehenes Trichterrohr B mittels eines durchbohrten Kautschukstopfens eingesetzt ist. An den einen Arm a des Kölbchens ist ein mit verschiebbarer mm-Skala versehenes Manometer C angeschmolzen, an den Arm b dagegen ein $\neg$ -Stück, dessen nach oben gerichtetes Ende mit Glashahn d versehen ist. Über das abwärts gehende Ende e ist ein Kautschukschlauch gezogen, der mit dem Ölprobiergläschen verbunden wird. — Bei Benutzung wird Trichterrohr B bei geschlossenem Hahn c mit Wasser gefüllt, während Hahn d geöffnet bleibt. Hierauf wird der Schlauch des Endes e über das in der Kältemischung vorbereitete Probierglas gezogen und d geschlossen. Läßt man nun durch Öffnen von c aus dem Trichter B tropfenweise Wasser nach A fließen, so kann die Wassersäule im Manometer auf jede beliebige Höhe gebracht und ein Druck von 50 mm leicht hergestellt werden. A wird zweckmäßiger durch einen Filzmantel vor Temperaturschwankungen geschützt. (Z. anal. Chem. 33. 343—44. Heilbronn a. N. Lab. Vfa.)

HEFELMANN.

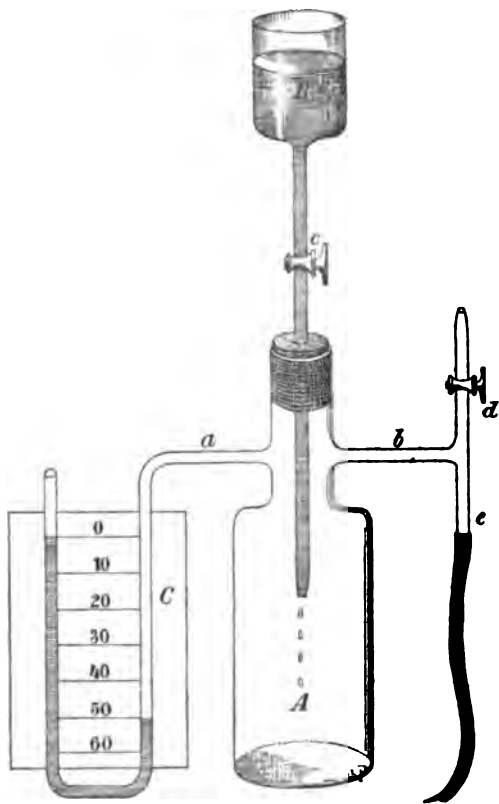


Fig. 5.

Carl Kippenberger, Kritische Studien der Methoden der Kohlensäurebestimmung in Trink- und Mineralwässern, mit besonderer Berücksichtigung der Trennung der freien und halbgebundenen von der zu Monocarbonaten gebundenen Kohlensäure, nebst Beiträgen zur Kenntnis der Bildung kohlensaurer Salze in den Wässern. Die Löslichkeit frisch gefällten Magnesium- und Calciumcarbonats wird durch Natriumchlorid erhöht. Diese Erhöhung schreibt Vf. der Bildung einer Doppelverb. zu und weist die Anwesenheit des Magnesium- u. Calciumcarbonates in den Legg. mit Hilfe von Hämatoxylin, welches mit Magnesiumcarbonat eine Bläuung, und von Gallein, welches mit Calciumcarbonat eine hellrote Färbung giebt, nach. Mit Alkalisulfaten und -nitraten sind diese Indikatoren ohne Rk., auf Alkalicarbonate wirkt

Hämatoxylin rötend und Gallein bläuerd. Auch durch *Kaliumsulfat* werden Magnesium- und Calciumcarbonat gelöst; während indessen Magnesiumcarbonat als solches in Lsg. geht, erleidet das Calciumcarbonat eine doppelte Umsetzung. Auch die Lsg., welche durch *Alkalinitrat* bewirkt wird, scheint beim Magnesiumcarbonat auf eine Doppelverb., beim Calciumcarbonat auf Umsetzung zurückzuführen zu sein. Durch *Alkalidicarbonat* wird Magnesiumcarbonat nach der Ansicht des Vfs. zu Sesquicarbonaten beider Verb. gelöst, welche sich unter Abscheidung von neutralem Magnesiumcarbonat und Regeneration von Alkalidicarbonat wieder zerlegen. Bei der Einw. von *Alkalicarbonat* wird die wenig vermehrte L. durch eine Doppelverb. hervorgerufen. Wenn alle Magnesia durch die Wärme entfernt, aber noch nicht alles Alkalicarbonat zerstört ist, tritt in der Kälte Magnesiumcarbonat mit dem Dicarbonat wieder in Wirkung. Calciumcarbonat erreicht in den Alkalicarbonaten nicht einmal seine L. in reinem W., Doppelverb. entstehen also nicht. Frisch gefälltes *Ferrocironat* wird durch Alkalidicarbonat nach der Ansicht des Vfs. zu Sesquicarbonaten gelöst, welche durch Luftzutritt zu Hydroxydul und Hydroxyd zers. werden. Alkalicarbonatlsgg. scheinen die L. des Ferrocironats nicht zu erhöhen, sondern zu vermindern. (Forts. folgt.) (Forschungsberichte über Lebensmittel 1. 227—37. 31/5. München. Pharmaz. Inst. Univ.-Lab. f. angew. Chem.) FROMM.

Th. Fleitmann, *Über die quantitative Bestimmung der gewöhnlichen Beimischungen des im Handel vorkommenden Reinnickels oder Walznickels.* Das nach dem Verf. Vfs. mit Mg-Zusatz hergestellte walzbare Ni enthält als Verunreinigungen Fe, Cu, Co und geringe Mengen Zn, die dem Rohnickel entstammen. Das nach anderen Vff. dargestellte Ni enthält häufig außerdem noch erhebliche Mengen Mn. Die Bestimmungen oben genannter 5 Beimischungen geschieht wie folgt: Man l. 5 g in Salpetersalzsäure und verjagt die HNO₃ durch wiederholtes Eindampfen mit HCl. Ungel. bleiben SiO₂ oder C, die man eventuell näher bestimmen kann. Im Filtrat fällt man Fe durch vorsichtiges, allmähliches Zusetzen von sehr verd. Na₂CO₃-Lsg. und nachheriges Sd. oder, indem man nahe der vollständigen Fe-Fällung einen Tropfen Essigsäure vor dem Sd. zusetzt. Der abfiltrierte Fe-Nd. wird in HCl gelöst und mit NH₃ gefällt. Das Filtrat vom Fe wird zur Fällung des Cu mit einem Tropfen HCl versetzt und tropfenweise gesättigtes H₂S-Wasser hinzugefügt, bis das Cu gefällt ist. Im Filtrat vom Cu scheidet man Zn durch längeres Einleiten von H₂S in der Kälte ab, filtriert, löst ZnS sogleich in h. HCl u. fällt es als basisches ZnCO₃. Das Filtrat vom Zn wird vom H₂S durch Sieden befreit und die neutrale Lsg. bei 60—80° allmählich mit schwach alkal. NaOCl versetzt. Es fällt hierbei sämtliches Mn als braunes Mn₂O₃, ferner Co als schwarz braunes CoO, und endlich Ni als tiefschwarzes NiO₂. Der Beginn der Ni-Fällung giebt sich außer durch die tiefschwarze Farbe durch eine auffallende O-Entw. zu erkennen. Nach dem Sieden und Filtrieren wird der Nd. mit h. HCl gel., im Filtrat Cl verjagt, die Lsg. in essigsaure Lsg. verwandelt und heifs alles Co u. Ni durch Einleiten von H₂S als Sulfide gefällt, welche zur Bestimmung des Co in HNO₃ gel. werden, um mittels KNO₃ zu fällen. Bei gutem Arbeiten besteht das Gemisch aus beinahe gleichen Teilen Ni u. Co. Im Filtrat von NiS und CoS ist alles Mn als Mn^{II}-Acetat vorhanden und wird direkt mit Na₂CO₃ gefällt. — Alle Neutralisationen müssen mit Na₂CO₃ oder K₂CO₃ gemacht werden, da NH₃ die Fällung der Dioxyde stört.

Spuren von As, Sb und Sn finden sich stets beim Fe, Pb erhält man zugleich mit dem Cu. Will man nur Mn und Co bestimmen, so fällt man Fe und Cu zusammen durch Na₂CO₃. Wenig Zn stört die Bestimmung des Co und Mn nicht. — Das vom Vf. seit 10 Jahren benutzte Verf. soll durchaus zuverlässige Resultate liefern. (Z. anal. Chem. 33. 335—38.) HEFELMANN.

Felix Oettel, *Über die elektrolytische Bestimmung des Kupfers in ammoniakalischer*

Lösung. Schon RÜDORFF und LE ROY W. MAC CAY haben erwähnt, daß man Cu auch aus ammoniakal. Lsg. elektrolytisch abscheiden kann, und ersterer hatte bereits gezeigt, daß bei Ggw. von NH_4NO_3 ein dichter Cu-Ndd. erzielt wird. Bemerkenswert ist, daß die aus ammoniakal. Lsg. gefällten Cu-Ndd. stets amorph sind, während sich Cu aus saurer Lsg. stets kryst. abscheidet. Bei Ggw. reichlicher Mengen von NH_4NO_3 kann die Stromstärke in ziemlich weiten Grenzen schwanken; so wurden mit 0,1—0,4 A., entsprechend den Stromdichten D_{100} 0,07—0,27 A., gleich schöne Ndd. erhalten. Der Gehalt an freiem NH_3 wurde auf ein geringes Maß beschränkt, da ein großer Überschuss schadet. — Ergebnisse: 1. Cu kann also aus schwach ammoniakal., NH_4NO_3 enthaltender Lsg. quantitativ in dichter Form abgeschieden werden bei Stromdichten von 0,07—0,27 A. pro 1 qdm. Bei Mangel an Ammonitrat, sowie bei Gegenwart großer Mengen freien NH_3 zeigen die Ndd. die Tendenz, schwammig zu werden. — 2. Die größte Konz. der Lsg. ist 0,8 g Cu pro 100 ccm bei Anwendung einer drahtförmigen positiven Elektrode. — 3. Die Ggw. von Cl, Zn, As und kleiner Mengen von Sb ist ohne schädlichen Einfluss; bei Ggw. von Pb, Bi, Hg, Cd und Ni erhält man etwas zu hohe Resultate. — Die Elektrolyse aus ammoniakal., NH_4NO_3 enthaltender Lsg. bietet nur bei Ggw. von Cl, As und von wenig Sb entschiedene Vorteile. (Chem.-Ztg. 18. 879—81.) HEFELMANN.

C. Ipsen, Untersuchungen über die Bedingungen des Strychninnachweises bei vorgeschrittener Fäulnis. Im Verein mit KRATZER hatte Vf. früher gezeigt, daß Strychnin im Blute gel. zirkuliert und wahrscheinlich nirgends im Körper aufgespeichert wird. Da nun bei der Verwesung eine Wanderung der Körperflüssigkeiten eintritt, so stand angesichts der Widerstandsfähigkeit des Strychnins gegen die Fäulnis zu vermuten, daß bei negativem Befunde der Analyse von Organteilen die Fäulnis-transsudate das Strychnin enthielten. Der Vers. bestätigte diese Annahme. (Centr.-Bl. f. Physiol. 8. 168.) HEFELMANN.

H. R. Procter, Über die qualitative Bestimmung von Gerbmaterien. Der Inhalt dieser Veröffentlichung ist dem in Chicago gehaltenen Vortrag (94. I. 1013) des Vfs. entnommen. (J. Soc. Chem. Ind. 13. 487—93. Yorkshire Section. Leeds [7/5.]) BODLÄNDER.

H. R. Procter, Notiz über die Bestimmung von Gerbstoffen. Die Bestimmung des Gerbstoffs erfolgt jetzt meist nach der von SIMAND und WEISS (87. 618. 1063. 1449) angegebenen Methode aus der Trockensubstanz, welche gleiche Mengen der zu untersuchenden Fl. vor und nach der Behandlung mit Hautpulver enthalten. Die Zeit, welche zur vollständigen Erschöpfung der Lsg. mittels Hautpulver erforderlich ist, kann aber erheblich abgekürzt werden, wenn man nach dem Vorschlage von FIEBIG das Hautpulver mit der Fl. in einem Schüttelapparat kräftig digeriert. Es genügt, die Probe dreimal hintereinander mit immer frischen Proben von Hautpulver je 10 Minuten zu schütteln, um den Gerbstoff vollständig an das Hautpulver zu binden. Ein Vorteil dieses Verfahrens besteht auch darin, daß man billigere Sorten Hautpulver anwenden kann, die sich bei der ursprünglich vom Vf. (87. 601) vorgeschriebenen Anwendung desselben als Filter für die Gerbstofflsg. gar nicht verwenden lassen. Für die Feuchtigkeit, die durch das Hautpulver in die Gerbstofflsg. eingeführt wird, wodurch diese verdünnt wird, muß eine Korrektur angebracht werden. Die löslichen Bestandteile des Hautpulvers werden am besten vor dessen Verwendung durch sorgfältiges Auswaschen entfernt. (J. Soc. Chem. Ind. 13. 494—96. Yorkshire Section. Leeds [7/5.]) BODLÄNDER.

C. Smith, Notiz über die Bestimmung von Furfurol. Die Furfurolbestimmungen für die Untersuchungen, über welche 94. I. 1152 berichtet wurde, wurden ausgeführt, indem die Substanz in einer Lsg. von 57,3% H_2SO_4 und 5,5% gelöst wurde; dann

wurde mit HCl von D. 1,06 verdünnt u. wie gewöhnlich destilliert. Hierbei wurden bei der Untersuchung von Jute, Espartocellulose und Gerste keine anderen Resultate erhalten, als nach der üblichen Methode der Behandlung mit Salzsäure allein; dagegen ergab gekeimte Gerste bei vorheriger Auflösung in H_2SO_4 und HCl 10,3%, Furfurol, bei bloßer Dest. mit HCl von D. 1,06 7,2% Furfurol. (J. Chem. Soc. London 65. 479. Juni. London. Kings College.)
BODLÄNDER.

G. Morpurgo, *Über die Methoden der quantitativen Bestimmung des Ricinusöles*. Alle fetten Öle, mit Ausnahme des Ricinusöles, sind in Vaselineöl l., mischt man daher ein 10% Ricinusöl enthaltendes fettes Öl mit dem dreifachen Volum Vaselineöl und hält die Mischung bei 10–15°, so scheidet sich das Ricinusöl am Boden als scharf begrenzte Schicht aus. Dieses Verfahren läßt sich auch zur annähernden quantitativen Bestimmung des Ricinusöles verwerten. Sind Samenöle mit 40–50% Ricinusöl verfälscht, so ist auch folgendes Verf. von V. DI VETERE brauchbar: Man schüttelt die Probe mit $\frac{1}{2}$ Vol. 38%ig. HCl; es treten drei Schichten auf, und zwar eine untere, welche die HCl, eine mittlere, welche das Ricinusöl enthält u. je nach der Ölart eine verschiedene Farbe annimmt, endlich eine obere Schicht, die das Samenöl enthält. — Als Identitätsreaktion für Ricinusöl gilt dessen Löslichkeit in 90%ig. A., sowie folgende Probe DRAPER's: Man versetzt einige Tropfen des Öles mit 5–8 Tropfen HNO_3 u. neutralisiert nach Beendigung der Rk. mit Na_2CO_3 . Nach Verschwinden des N_2O_5 -Geruches tritt der Geruch nach Önanthylsäure hervor. (Pharm. Post 27. 245.)
HEFELMANN.

Ed. Nihoul, *Über die gewichtsanalytischen Methoden zur Bestimmung reduzierender Zucker durch alkalische Kupferlösungen*. (II. Mittlg.) (Vgl. 93. I. 961.) Nachdem Vf. gezeigt hatte, daß man durch einfaches Abrösten des Cu_2O zuverlässige Resultate erhalten kann, wenn man ein doppeltes Filter anwendet, hat GRÜNHUT die Genauigkeit des Verf. bestritten (94. I. 878) und behauptet, Cu_2O lasse sich weder durch einfaches Rösten, noch selbst nach wiederholter Behandlung mit HNO_3 durch Glühen in CuO verwandeln. GRÜNHUT schreibt seine zu niedrigen Resultate der Reduktion des Cu_2O durch die Flamme zu, da er bei offenen Tiegeln arbeitete. Durch zahlreiche Verss. weist Vf. die Haltlosigkeit der Einwände GRÜNHUT's nach, welche, falls sie berechtigt wären, die Unmöglichkeit, Cu als CuO zu bestimmen, darthun würden. Nach den Beobachtungen Vfs. wird Cu_2O beim langsamen Erhitzen unter 300° schon in CuO verwandelt, also unterhalb der Verbrennungstemperatur des Filters. Nochmals weist Vf. darauf hin, daß durch Reduktion des Cu_2O mittels H die aus Zuckerlegg. mitgerissenen organischen Stoffe (etwa 0,35%) nicht zersetzt werden. Richtiger wäre es daher, die organischen Stoffe erst durch Glühen zu entfernen und den Glührückstand mit H zu reduzieren, wenn man ALLIHN's Verf. anwenden will. (Chem.-Ztg. 18. 881–82.)
HEFELMANN.

William E. Kunze, *Zur quantitativen Trennung von Theobromin und Coffein*. Gegenüber den Prioritätsansprüchen BRUNNER's (94. I. 932) erwidert Vf., daß er von der gleichzeitigen Arbeit BRUNNER's keine Kenntnis erhalten und sein Verf. bereits am 9. Mai 1893 in Basel in seiner Dissertation eingereicht habe. Das Manuskript ging der Z. anal. Chem. am 22. August 1893 zu, wurde aber ohne Verschulden Verfassers erst Ende Dezember gedruckt. Die nachträgliche Berücksichtigung der BRUNNER'schen Unterss. war nicht statthaft, da die Baseler Fakultät den unveränderten Abdruck des Manuskripts ausdrücklich vorschreibt. (Schweiz. Wchschr. Pharm. 32. 234. [28.5.] Dresden.)
HEFELMANN.

H. Sohjerning, *Über die quantitative Trennung der in Bierwürze enthaltenen stickstoffhaltigen organischen Verbindungen*. Nach V. GRIESSMAYER, F. SZYMANSKI und anderen enthält die Würze wirkliche Albuminkörper, Hemialbumosen oder Pro-

peptone und Peptone, deren exakte quantitative Trennung bisher noch nicht durchgeführt worden ist. Verss. nach dieser Richtung hin sind bereits von J. HOFMEISTER, O. KELLNER, E. SCHULZE, A. STUTZER u. a., sowie, speziell für die Würze, von der Münchener Brauerei-Vers.-Station unternommen worden. Würze liefert nicht nur mit den gewöhnlichen Proteinfällungsmitteln, sondern auch mit NaOH-Lsg. und $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Lsg. N-haltige Ndd. Letztere beiden Ndd. hat Vf. genauer studiert. Die geringste N-Menge wird durch NaOH-Lsg. gefällt, eine größere durch $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Lsg. oder SnCl_4 , eine noch größere mit normalem Pb-Acetat, eine noch etwas größere durch Ferriacetat und endlich die größte durch Phosphorwolframsäure oder Uranacetat. — A. Fällungsbedingungen.

1. Fällung mit NaOH-Lsg. Dieselbe war stets kryst., enthielt gar keinen Protein-N, sondern allen N in Form von MgNH_4PO_4 .

2. Fällung mit $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Lsg. Die Fällung wurde möglichst schnell bei Zimmertemperatur vorgenommen unter Luft- u. CO_2 -Abschluss. Das Maximum des Nd. wurde erreicht auf Zusatz von $\frac{1}{8}$ — $\frac{1}{2}$ Vol. 5%ig. $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Lsg. zur Würze. Die Fällung muß 20 Stunden stehen, und der Nd. ist mit 1,2%ig. $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Lsg. auszuwaschen. Der Nd. ist etwas l. in $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Lsg., und zwar wurden für 25 ccm W. stets eine gerade 0,05 ccm $\frac{1}{10}$ Normal- SO_3 -Lsg. entsprechende Menge N gelöst. Die Fällung besteht offenbar aus zwei Individuen.

3. Fällung mit SnCl_4 in salzsaurer Lsg. Die Fällung ist bei Zimmertemperatur vorzunehmen. Der Nd. wird durch einen Überschuss des Fällungsmittels nicht beeinflusst und von W. nicht gel. beim Auswaschen. Die Fällung geschehe in neutraler oder ganz schwach salzsaurer Fl. und stehe wenigstens 6 Stdn.

4. Fällung mit normalem Pb-Acetat. Füllen mit basischem Acetat ergab stets höhere Werte, als solche mit normalem Acetat; zuverlässiger ist jedoch die letztere, welche SESTINI und KELLNER anwendeten. Die Fällung geschah unter Erwärmen, und zwar mit $\frac{1}{8}$ Volum Pb-Acetat; der Nd. wurde mit W. gewaschen. Als Löslichkeitskorrektur wurden für je 100 ccm Filtrat + Waschwasser 0,15 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Säure ermittelt. Man fällt in neutraler oder schwach saurer Lsg.

5. Fällung mit Ferriacetat. Es werden gefällt Eiweißstoffe u. Propeptone. Zu 20 ccm Würze werden 40 ccm Ferriacetatlsg. (25 g Ferriacetat u. 25 ccm 45%ig. Essigsäure im Liter) in neutraler oder schwach saurer Lsg. gefällt. Das Filtrat sei farblos oder fast farblos.

6. Fällung mit Uranacetat. Es werden gefällt Albumine, Globuline, vielleicht auch die hydrolytischen Spaltungsprodukte der Albumine. Die Fällung wird sl. vorgenommen in neutraler oder äußerst schwach saurer Fl. Der Uranacetatzusatz betrage $\frac{2}{5}$ —1 Volum einer ca. 10%igen Lsg. Der Nd. wird mit 1—2%iger Uranlsg. ausgewaschen. Für 100 ccm Filtrat 0,1 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Säure Korrektur.

7. Fällung mit Phosphorwolframsäure. 25 ccm Würze werden mit 5 ccm 10%ig. H_2SO_4 u. 25 ccm 10%ig. Phosphorwolframsäurelsg. versetzt. Nach 20-stünd. Stehen wird filtriert u. mit 1%ig. H_2SO_4 ausgewaschen. Für 100 ccm Filtrat 0,5 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Säure Korrektur.

B. Über die Relation zwischen den obigen Fällungen. 1. Die NaOH-Fällung wird von $\text{Ba}(\text{OH})_2$, Phosphorwolframsäure und Uran vollständig oder fast vollständig gefällt. — 2. Die absolute¹⁾ Barytfällung wird von Bleiacetat, Ferriacetat Phosphorwolframsäure und Uran vollständig gefällt. Die absol. Ba-Fällung = Barytfällung — Natronfällung = Zinnfällung. — 3. Die Bleiacetatfällung wird von Fe, Phosphorwolframsäure und Ur vollständig gefällt. Die absolute Pb-Fällung = Pb-Fällung — absolute Barytfällung. — 4. Die Ferriacetatfällung wird von Phosphorwolframsäure u. Uran vollständig gefällt. Die absol. Fe-Fällung ist = Fe-Fällung —

¹⁾ Unter absolut ist die für ein Fällungsmittel charakteristische N-Menge gemeint.

(absol. Ba-Fällung + absol. Pb-Fällung). — 5. Die Phosphorwolframsäurefällung enthält alle vorhergehenden + die in der Würze vorhandene Menge NH_3 . Die absol. Phosphorwolframsäurefällung ist = Phosphorwolframsäurefällung — (absol. Ba- + absol. Pb- + absol. Fe-Fällung + NH_3) = Phosphorwolframsäurefällung = Fe-Fällung + NH_3 . — 6. Die Uranacetatfällung enthält die gleichen Fällungen wie 5 — (NH_3 — Na-Fällung). Die absol. Uranfällung = Uranfällung — (Na- + absol. Ba- + absol. Pb- + absol. Fe-Fällung) = Uranfällung — (Na- + Fe-Fällung) = absol. Phosphorwolframsäurefällung.

c. Einige Bemerkungen über die Natur der einzelnen Fällungen. Die Natronfällung enthält nur ganz wenige organ. Stoffe und besteht aus einem Gemenge von MgNH_4PO_4 und $\text{Mg}_3\text{P}_2\text{O}_8$, $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$ und wenig Lactat; auch wenig Zucker, der FEHLING'sche Lsg. reduziert, wird gefällt. — Die übrigen Fällungen sind nicht genau untersucht worden. Die absol. Ba-Fällung scheint aus einem der Diastase entstammenden nucleinartigen Spaltungsprod. von saurem Charakter zu bestehen. Die absol. Pb-Fällung ist vermutlich entweder unverändertes Mucedin oder ein Acidalbumin, während die absol. Phosphorwolframsäure- u. Uranfällung wirkliche Peptone enthält. Die Summe der absol. Pb- und Fe-Fällungen läßt sich durch Sättigen einer mit Essigsäure schwach angesäuerten Würze mit festem MgSO_4 , 24-stdg. Stehenlassen, Filtrieren des Nd. und Auswaschen des Nd. mit gesättigter MgSO_4 -Lsg. bestimmen. Das nucleinartige Spaltungsprodukt, das Vf. Denuclein nennen will, läßt sich durch Ba- und direkt durch Sn-Fällungen bestimmen, das Mucedin; bezw. Acidalbumin durch Fällung mit Pb-Acetat — absol. Ba-, bezw. Sn-Fällung, das Propepton durch Fe-Fällung — (abs. Pb- + abs. Ba-Fällung), oder die Summe beider durch MgSO_4 -Fällung in essigsaurer Lsg. Pepton endlich durch Uran- oder Phosphorwolframsäure-Fällung, indem die letztere — (Fe-Fällung + NO_3) = Uranfällung — (Fe- + Na-Fällung) = wirkliches Pepton ist. (Z. anal. Chem. **33**, 263 bis 299. [Nov. 1893.] Kopenhagen.)

HEFELMANN.

Viktor Vedrödi, *Die Zersetzung der Albuminate durch die Hydrate der Alkalien*. Die durch NaOH bewirkte partielle Zers. der Albuminate kann nach Beobachtungen Vfa. einen Fehler bei der Nikotinbestimmung nach KISSLING's Verf. hervorrufen, worauf Vf. früher (93. II. 164) hingewiesen hatte. Nunmehr hat Vf. versucht, den Gesamt-N in Albumin, Casein, Kleber und Leim durch Kochen mit KISSLING'scher NaOH-Lsg. als NH_3 zu entbinden und die KJELDAHL'sche Methode zu umgehen. Wie zu erwarten, trat auch bei lange fortgesetztem Kochen keine vollständige Zers. ein. Die Menge des in Form von NH_3 in Freiheit gesetzten N variierte je nach der Natur des N-haltigen Körpers stark. (Z. anal. Chem. **33**, 338—40.)

HEFELMANN.

Rudolf Hefelmann, *Untersuchung von Bleiweiß in Öl*. Bleiweiß in Öl, im Handel meist Bleioxyd in Öl genannt, wird neuerdings selten mit Thon und CaSO_4 gefälscht, während Fälschungen mit BaSO_4 und CaCO_3 häufig beobachtet wurden. Ein Drittel der verfälschten Proben enthielten BaSO_4 (bis 20%), zwei Drittel Kreide (bis 14%). — Gang der Analyse. Man l. 5 g in möglichst wenig sehr verd. HNO_3 auf u. filtriert durch ein genähtes Filter, auf dem zurückbleiben können: Öl, PbSO_4 , Thon, CaSO_4 und BaSO_4 . Soll das Öl bestimmt werden, so äthert man das getrocknete Filter aus. PbSO_4 wird dem Rückstand durch konz. h. NH_4 -Tartrat oder NH_4 -Acetatlg. entzogen, CaSO_4 durch Behandlung mit h. HNO_3 (D. 1,2). Der in HNO_3 (D. 1,2) unl. Rückstand wird verascht und gewogen, die Asche mit NaKCO_3 aufgeschlossen, die Schm. gel., filtriert und im Filtrat SO_4 als BaSO_4 wie üblich gefällt. Die Asche minus BaSO_4 ergibt Sand u. Thon.

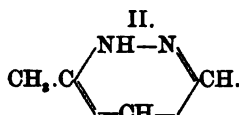
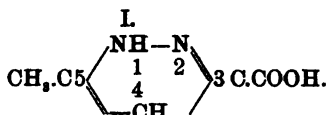
CaO-Bestimmung. Das Filtrat von dem in sehr verd. HNO_3 Unlös. wird eingengt und im 200 ccm-Maßkolben mit NH_3 fast neutralisiert u. mit so viel 25%ig. HCl versetzt, daß die ganze Fl. ca. 10% freie HCl enthält. Man kühlt den Kolben

ab, worauf sich bis auf einen geringsten Rest alles Pb aus PbCl_2 kryst. abscheidet (nach DITTE 1. 1000 Tle. 10%ig. HCl bei 20° 1,4 Tle. PbCl_2). Man füllt mit 10%ig. HCl bis zur Marke auf, schüttelt um, läßt absetzen, pipettiert 50 oder 100 ccm der Lsg. über dem Nd. in einen Kolben, neutralisiert mit NH_3 , entbleit mit ein paar Tropfen NH_4SH , filtriert und fällt im Filtrat CaO als Oxalat. — Bleiweiß in Öl mit mehr als 0,10% CaO ist keine Primaware mehr, solches mit 1% CaO erscheint schon als stark verunreinigt, und solches endlich mit $>1\%$ CaO als durch CaCO_3 gefälscht. C. A. LOBBY DE BRUYN (93. I. 1039) beurteilt die Güte des Bleiweißes nach dem CO_2 -Gehalt, der bei reinen Proben nicht unter 13% betragen soll (nach RICHARDSON 13,03—15,83%). Diese Probe hat angesichts der häufigen Fälschung des Bleiweiß in Öl durch CaCO_3 keinen diagnostischen Wert. (Pharm. Centr.-H. 35. 314—16. Dresden. Lab. Vfa.)

HEFELMANN.

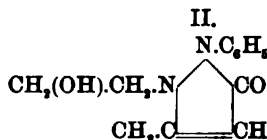
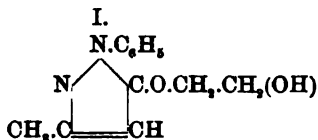
Patente.

L. KNORR, Jena, *Darstellung von Pyrazolderivaten*. β -Diketone und β -Ketoaldehyde kondensieren sich mit Hydrazinhydrat oder Hydrazinsalzen zu Pyrazolderivaten. Werden hierbei z. B. Acetonoxalsäure oder Formylaceton verwendet, so erhält man die 5-Methylpyrazol-3-carbonsäure (I.) (Zersetzungspunkt 236° , wl. in W.,



A. und Ä.), bzw. 5-Methylpyrazol (II.) (K. 202°). — Die Methylpyrazolcarbonsäure liefert bei der Dest. Methylpyrazol und bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Pyrazoldicarbonsäure (schm. unter Zers. bei 289 — 290° und krystallisiert aus h. W. mit 1 Mol. Krystallwasser), welche durch langsame Dest. glatt in 2 Mol. Kohlensäure u. Pyrazol zerfällt. Das Methylpyrazol läßt sich durch Oxydation in Pyrazolmonocarbonsäure (krystallisiert aus W. in Prismen vom Zersetzungspunkte 213°) überführen, welche bei der Dest. ebenfalls leicht in Kohlensäure u. Pyrazol zerfällt. Die genannten Kondensationsprodukte sollen zu medizinischen Zwecken u. zur Herstellung des freien Pyrazols Verwendung finden. (Patentbl. 15. 378. DRP. 74 619. 7/9. 93.)

L. KNORR, Jena, *Darstellung von 1-Phenyl-2-oxäthyl-3-methylpyrazolon*. Man läßt 1-Phenyl-3-methylpyrazolon mit Äthylenchlorhydrin bei Ggw. von Ätznatron oder Natriumäthylat in alkohol. oder wss. Lsg. reagieren und trennt das gebildete 1-Phenyl-2-oxäthyl-3-methylpyrazolon mittels Ä. von der gleichzeitig entstandenen isomeren Base (vom K. 62°), deren Gewinnung in dem Patent Nr. 66 610 bereits geschützt und sich als 1-Phenyl-3-methyl-5-oxäthoxypyrazol (I.) erwiesen hat. Das 1-Phenyl-2-oxäthyl-3-methylpyrazolon, dem die Formel (II.) zukommt, schm. bei 143° ,



ist außerordentlich II. in W., A. und Chlf., schwer löslich in Ä., Lg. und k. Toluol und in seinen physikalischen und chemischen Eigenschaften dem Antipyrin ähnlich. Durch Behandlung mit Säureanhydriden oder -chloriden erhält man Säurederivate; das Acetylderivat schm. bei 114 — 116° und das Benzoylderivat bei 162° .

Die Körper sollen zu medizinischen Zwecken Verwendung finden. (Patentbl. 15. 461. DRP. 74 912. 7/9. 93.)

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., Darstellung von nitrierten Eugenyl- und *i*-Eugenylphenyläthern. Man läßt auf nitrierte Halogenbenzole (z. B. α -Chlordinitrobenzol, Chlortrinitrobenzol), welche ein bewegliches Halogenatom enthalten, Eugenol oder Isoeugenol in Ggw. von Alkalien einwirken. Die neuen Substanzen vom Typus des Phenyläthers ($C_6H_5O.C_6H_4$) sind gelb gefärbt. Die Isoeugenolverbb. sind besonders dadurch ausgezeichnet, daß sie Oxydationsprodukte liefern, aus welchen sich Vanillin abspalten läßt. Eugenyl-dinitrophenyläther, F. 115°. Isoeugenyl-dinitrophenyläther, F. 129—130°. Eugenyl-trinitrophenyläther, F. ca. 80°. Isoeugenyl-trinitrophenyläther, F. 144—146°. (Patentbl. 15. 359. DRP. 74433. 1/11. 92.)

Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin, Darstellung von aromatischen Sulfosäuren. Die Sulfurierung aromatischer Verbb. wird anstatt bei Ggw. von Infusorienerde, wie im Hauptpatent, in Ggw. von Tierkohle vorgenommen. Auch unter diesen Umständen gelingt es, aromatische Verbb., welche sich sonst nur unter Anwendung höherer Temperatur oder stärkerer Säuren sulfurieren lassen, bei gewöhnlicher Temperatur, bezw. nur mäßiger Temperaturerhöhung in Sulfosäuren überzuführen. (Patentbl. 15. 378. DRP. 74 639. 25/7. 93. — Zus.-Pat. zu 71 556. 16/11. 92.)

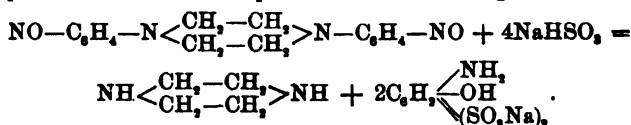
A. Einhorn, München, Darstellung von monomolekularen anorgan. Säurederivaten des Isoeugenols. Das Verf. betrifft eine Erweiterung des durch das Patent Nr. 57 568 geschützten Verfahrens zur Darst. von monomolekularen Säurederivaten des Isoeugenols dahin, daß man an Stelle der organischen Säurechloride anorganische Säurechloride (z. B. Sulfurylchlorid, Thionylchlorid, Phosphoroxychlorid) in alkal. Leg. auf Isoeugenol einwirken läßt. Die Oxydation der anorganischen Säureester des Isoeugenols zu den Estern der Vanillinsäure oder des Vanillins hat vor der Oxydation der betreffenden organischen Säureester den Vorteil voraus, daß dabei nicht Zwischenprodukte vom Typus der Vanilloylcarbonsäure entstehen. (Patentbl. 15. 378. DRP. 74 748. 15/6. 92.)

Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co., Elberfeld, Darstellung einer Sulfosäure der Gallussäure. Gallussäure oder deren Salze werden bei einer 50° nicht übersteigenden Temperatur mit den üblichen Sulfurierungsmitteln sulfuriert. Es entsteht vorwiegend eine Monosulfosäure, $C_6H(OH)_3 < \begin{smallmatrix} OO_2H \\ SO_2H \end{smallmatrix}$, die durch Umkrystallisieren aus W. gereinigt wird. Durch Sättigen der Gallussulfosäure mit den Hydroxyden oder Carbonaten der Metalle oder durch wechselseitige Umsetzung zwischen Metallsalzen und Salzen der Gallussulfosäure erhält man die Salze (Barium-, Wismutsalz). Die Gallussulfosäure und ihre Salze zeigen gegenüber der Gallussäure und ihren Salzen wesentliche Vorzüge bei der medizinischen Verwendung. (Patentbl. 15. 378. DRP. 74 602. 9/4. 93.)

I. Ross, Frankfurt a. M., Darstellung von Kondensationsprodukten aus *as*-alkyl-substituierten Phenylhydrazinen u. Salicylaldehyd. Werden an Stelle des im Hauptpatent genannten *as*-Methylphenylhydrazins *as*-Äthylphenylhydrazin, Isobutylphenylhydrazin, Amylphenylhydrazin oder Benzylphenylhydrazin mit Salicylaldehyd kondensiert, so erhält man Hydrazone, welche dem im Hauptpatent beschriebenen Salicylaldehyd-*as*-Methylphenylhydrazon hinsichtlich ihrer physiologischen Wirkung durchaus ähnlich sind und deshalb wie dieses in der Medizin Verwendung finden können. (Patentbl. 15. 378. DRP. 74 691. 26/4. 92. — Zus.-Pat. zu 68 176. 28/7. 91. — C. 93. II. 128.)

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., Darstellung von *s*-Formyl- β -Phenylhydrazidobuttersäureester. Man läßt auf das Natriumformylphenylhydrazin an Stelle von Halogenmethyl oder -äthyl in dem durch das Patent Nr. 57 944 geschützten Verf. β -Halogenbuttersäureester einwirken. Die so entstehende Formylverbindung des symmetrischen β -Phenylhydrazidobuttersäureesters ist ein in Säuren und Alkalien unlösliches und beim Destillieren sich zersetzendes Öl u. liefert durch dreistündiges Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 100° in geschlossenem Gefäß ein bei 84° schmelzendes Pyrazolidon, das mit dem nach Patent Nr. 62 006 aus Crotonsäure und Phenylhydrazin dargestellten 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolidon identisch ist. (Patentbl. 15. 436. DRP. 74 858. 7/6. 93. — Zus.-Pat. zu 57 944. 10/10. 90. — Vgl. C. 92. I. 192.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, Darstellung von Piperazin. Das Verf. stützt sich auf die Beobachtung, daß die von MORLEY beschriebene Dinitrosoverbindung des Diphenylpiperazins, sowie diejenige des Ditolylpiperazins unter dem Einfluß von schwefliger Säure oder sauren schwefligsauren Salzen mit W. in Lsg. gehen und die entstandenen Lsgg. beim Einkochen mit konz. Salzsäure in salzsaures Piperazin und eine Amidophenoldisulfosäure zerlegt werden:



Das gebildete Piperazin wird aus der Lsg. nach Zusatz von Alkali mit Wasserdampf überdestilliert. (Patentbl. 15. 378. DRP. 74 628. 6/3. 92.)

J. B. F. Rigaud, Paris, Darstellung von leicht löslichen Doppelsalzen des Chinins. Man läßt auf schwefelsaures Chinin Chlor- oder Bromwasserstoffsäure in flüssiger oder gasförmiger Form einwirken; im ersteren Falle wird die erhaltene Lsg. bis zur Trockne eingedampft, im letzteren Falle wird das gewonnene Prod. in einem Luftstrome und dann im luftleeren Raum in Ggw. von Kali von der überschüssigen Chlor-, bezw. Bromwasserstoffsäure befreit. An Stelle des schwefelsauren Chinins kann auch Chinin bei Ggw. von Schwefelsäure mit Chlor- oder Bromwasserstoffsäure behandelt werden. Die so erhältlichen Doppelsalze krystallisieren mit 3 Mol. W. u. zeichnen sich durch ihre große Löslichkeit aus, was für die verschiedenen Anwendungsarten des Chinins von großem Vorteil ist. (Patentbl. 15. 461. DRP. 74 821. 20/7. 92.)

Haarmann & Reimer, Holzminden, Umwandlung von Verbindungen der Citralreihe (Geranialreihe) in Isomere. Werden die Verbindungen der Citralreihe (Geranialreihe) einige Zeit der Einw. von verd. Schwefelsäure (oder anderen gelinden Kondensationsmitteln, wie Phosphorsäure, Metaphosphorsäure etc.) unterworfen, so gehen dieselben in isomere Verb. über, welche ein höheres Volumgewicht haben u. niedriger siedend als die Ausgangskörper. Z. B. siedet die Geraniumsäure, $\text{C}_{15}\text{H}_{25}\text{N}$, unter 13 mm Druck bei 153° , die Isogeraniumsäure unter 11 mm Druck bei 138° ; das Nitril der Geraniumsäure, $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{N}$, siedet unter 10 mm Druck bei 110° ; das Nitril der Isogeraniumsäure unter 11 mm Druck bei $87-88^\circ$. Die Isoverb. sollen für Zwecke der Parfümerie verwendet werden. (Patentbl. 15. 484. DRP. 75 062. 8/9. 93.)

Haarmann & Reimer, Holzminden, Darstellung neuer Riechstoffe aus Citral und den Homologen des Acetons, sowie aus Citronellon und Aceton. In dem durch das Hauptpatent geschützten Verf. zur Herstellung eines Riechstoffes (genannt Jonon) aus Citral und Aceton kann dieses durch Methyläthylketon oder andere homologe Acetone ersetzt werden. So erhält man aus Citral und Methyläthylketon das Methylpseudojonon (siedet unter 21,5 mm Druck bei $160-175^\circ$). Dieses geht unter dem Einfluß verd. Säuren in das Methyljonon über, welches bei einem Druck von 24 mm bei $155-160^\circ$ siedet, und dessen Geruch an den des Jonons erinnert. Das Citral kann durch das Citronellon ersetzt werden; man erhält aus diesem und Aceton das Dihydropseudojonon (siedet unter 21 mm Druck bei $153-156^\circ$) und hieraus das unter einem Druck von 23,5 mm gegen 136° siedende Dihydrojonon, das einen frischen Blumengeruch besitzt. (Patentbl. 15. 484. DRP. 75 120. 8/9. 93.; Zus.-Pat. zu 73 089. 25/4. 93. — C. 94. I. 807.)

F. Evers & Co., Düsseldorf, Darstellung einer leicht löslichen Eisenmaltose. Eisenoxydsalmaltoselsg. wird schnell in eine verd. Natronlauge unter Umrühren eingetragen, wodurch ein maltosearmer Nd. von Eisenoxydhydrat entsteht. Nach reichlichem Auswaschen mit destilliertem W. wird der Nd. mit heißer, eine molekulare Menge von Maltose enthaltender Lsg. behandelt. Die entstandene Lsg. wird hierauf im Vakuum eingedampft. Man erhält hierdurch eine amorphe, braune, sehr hygroskopische Masse, die als Arzneimittel, besonders als Zusatz zu Bier, Verwendung finden soll. (Patentbl. 15. 359. DRP. 74 322. 1/7. 92.)

Namenregister.

- | | | |
|---|--|---|
| <p>Bailey, G. H. 145.
Barral, E. 150.
Baumann, J. 137.
Béchamp, A. 157.
Béhal, A. 151.
Blades, C. M. 164.
Bömer, A. 161.
Bokorny, T. 160.
Bourru 154.
Briem, H. 170.
Brochet, A. 145.
Brühl, J. W. 145.
Bülow, K. 158.
Calmette, A. 158.
Chalmot, G. de 148.
Choay, E. 151.
Ciamician, G. 151.
Clintock, M. 156.
Combes, A. 151.
Conrady, A. 179.
Cuneo, G. 168.
Delépine 147.
Dieterici, C. 139.
Dühring, U. 141.
Einhorn, A. 154.
Engel, W. 155.
Fischer, M. 173.
Fleimann, T. 177.
Freudenreich, E. v. 164.
Freundler 139.</p> | <p>Gantter, F. 176.
Gernhardt, V. 137.
Girard, A. 171.
Grimaux, E. 154.
Guillebeau, A. 165.
Hanaussek, T. F. 166.
Hefelmann, R. 162.
181.
Hess, E. 165.
Hitzel, E. 153.
Horn, W. 137.
Hübner, E. 156.
Huguet, R. 167.
Hutchinson 155.
Ipsen, C. 178.
Jaffé, M. 153.
Jones, H. C. 140.
Kahlbaum, G. W. A.
137.
Kawalki, W. 140.
Kippenberger, C. 176.
Klecki, V. v. 164. 165.
Klein, E. 159.
Klett, A. 160.
König, J. 161.
Kümmel, W. 161.
Kunze, W. E. 179.
Laborde 154.
Lachmann, A. 147.
Lea, M. C. 142.</p> | <p>Liebenberg, v. 172.
Liebreich, O. 170.
Loew, O. 159.
Lossen, W. 153.
Märcker 174.
Massol 152.
Matignon, C. 148. 149.
Mayrhofer, J. 161.
Morpurgo, G. 179.
Mylus, E. 167.
Nernst, W. 142.
Neumann, B. 143.
Niederstadt 170.
Nihoul, E. 179.
Oettel, F. 177.
Patterson 155.
Pechmann, H. v. 152.
Pellizzari, G. 168.
Phisalix, C. 155.
Pickering, S. U. 141.
Procter, H. B. 178.
Proskowetz jun., E. v.
173.
Prove 155.
Reychler, A. 155.
Roberts, C. F. 147.
Salzer, T. 167.
Samojloff, A. 156.
Sartori, G. 163.
Schaumann, K. 157.</p> |
|---|--|---|
- | |
|--|
| <p>Schjerning, H. 179.
Schlössing fils, T. 170.
Silber, P. 151.
Sisley, P. 152.
Smith, C. 178.
Stift, A. 170.
Strohmer, F. 170.
Thiele, J. 147.
Trillisch, H. 165.
Tschirch, A. 167.
Tsukamoto, M. 159.
Traube, W. 146.
Trillat, A. 169.
Vanino, L. 152.
Vaughan, V. C. 156.
Vedrödi, T. 181.
Vignon, L. 167.
Villon, A. M. 162.
Vitali, D. 175.
Vries, H. J. F. de 153.
W. 169.
Wadman, W. E. 162.
Weigmann, H. 163.
Weiske, H. 175.
Wiener, E. 159.
Willstätter, E. 154.
Wolf, K. 169.
Zirn, G. 163.</p> |
|--|

**Alleinige Inserats-Anstalt
bei Rudolf Mosse
Annoncen-Expedition
für sämtliche Zeitungen
Deutschlands u. d. Auslandes.**

Hamburg, Berlin, Breslau, Chemnitz, Köln a. Rh., Dresden, Frankfurt a. M., Leipzig, Magdeburg, Mannheim, München, Nürnberg, Prag, Stuttgart, Wien, Zürich, London.

Anzeigen.

**Insertions-Gebühren
für die**

**60 mm breite Pettzeile
20 Pfennige.**

Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn in Braunschweig.
(Zu beziehen durch jede Buchhandlung.)

Soeben erschienen:

Die Lagerung der Atome im Raume von J. H. van 't Hoff.

Zweite umgearbeitete u. vermehrte Auflage.

Mit einem Vorwort [148

von Prof. Dr. Johannes Wislicenus.

Mit 19 Holzsichen. gr. 8. geh. Preis 4 Mark.

Barytes.

Abnehmer grö-
ßerer Posten von
ganz vorzüglich,
rein weis. Blätter-
spat werden ge-
sucht. [141

Offerten sub J. C. 5375 befördert Ru-
dolf Mosse, Berlin S. W.

J. B. Metzler'scher Verlag, Stuttgart.

Soeben erschien in unserem Verlag
und ist durch jede Buchhandlung zu
beziehen:

Sprengstoffe und Zündwaren.

Übersicht, über die bis zum 26. Juni
1893 ausgegebenen

Deutsch. Patentschriften in Klasse 78.

Von

Dr. C. Häussermann,

o. Prof. an der Technischen Hochschule
Stuttgart.

Preis Mark 4.—. [145

Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn in Braunschweig.
(Zu beziehen durch jede Buchhandlung.)

Sobald erschienen:

Jahrbuch der Chemie.

Bericht über die wichtigsten Fortschritte
der reinen und angewandten Chemie unter
Mitwirkung von mehreren Gelehrten

herausgegeben von

Richard Meyer, [144]

Braunschweig.

III. Jahrgang. 1908. gr. 8. In Leinen geb.
Preis 15 M. In Halbfranz geb. Preis 16 M. 50 Pf.

VON PONCET, GLASHÜTTEN WERKE,

Berlin S.O., Köpnickerstrasse 54.



Fabrik und Lager
aller

**Gefässe und
Gerätschaften**

für chem. pharmac.
Zwecke,

desgl. **Schau- und**

Verpackungsgefässe

für Chemikalien, Drogen,
Parfumerie etc.

Neu! Elttrichter mit Innenrippen,
sehr praktisch. [99]

Preisverzeichnisse gratis und franko.

Japanlackfarbe,

peinture brillante du Japon,
schützt Holz und Metalle gegen atmo-
sphärische Einflüsse besser als Ölanstrich
oder Lacküberzug. [113]

Societät Molijn & Co., Rotterdam.

Mit Register über ca. 5000 Artikel



Kurzes chemisches Handwörterbuch.

Jute-Sackband,

4 fach bis 6 fach à 60 Pf. per Kilogr., 8 fach
bis 11 fach à 65 Pf. per Kilogr.

Sackcodel,

gute, starke Qualität à 75 Pf. per Kilogr.

Plombenschnur

zum Zubinden der Säcke, welche plom-
biert werden sollen, à 100 Pf. per Kilogr.

Näh-Bindfaden

zum Zunähen der Säcke à 110 Pf. per
Kilogr. liefert als Spezialität [188]

Brüder Holtschmidt,

Braunschweig. 67.

Zeitschrift für anorganische Chemie.

Herausgegeben von G. Krüss.

Bitte Probe-Nummer (gratis) oder vollständigen Band (zur Ansicht) zu
verlangen von **LEOPOLD VOSS in Hamburg, Hohe Bleichen 34.**

**Ausstellung Erfurt 1893
grosse goldene Staatsmedaille.**

**Glas-Apparate
und -Instrumente**

für Chemie und Technik.

Fritz Fischer & Röwer,

Stützerbach 1. Thür. [108]

Platinschmelze und Platinaffinerie

der Tentelew'schen chemischen Fabrik bei St. Petersburg. [140]

Chemisch reines Platin in Barren, Blech, Draht (hart oder weich), Tiegel, Schalen,
Konzentrationsgefässe für Schwefelsäure und sonstige Geräte, auch nach Zeichnung.

Platinbruch wird in Zahlung genommen. — Adresse:

Tentelew'sche chemische Fabrik St. Petersburg

Central-Blatt.

Vollständiges Repertorium

für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie.

Redaktion: Professor Dr. Rudolf Arendt
in Leipzig-Gohlis, Sidonienstrasse 7, I.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Dr. G. BODLÄNDER in Clausthal i/H. — Dr. E. FROMM in Freiburg i. B. — Dr. HEFELMANN in Dresden. — Prof. Dr. JANZEK in Agram. — Dr. RICH. JOS. MEYER in Berlin. — Dr. F. MUHLERT in Prag. — Prof. Dr. W. NERNST in Göttingen. — Prof. Dr. F. NIES in Hohenheim. — Prof. Dr. R. SACHSE in Leipzig. — Dr. A. SAUER in Heidelberg. — Dr. V. WACHTER in Nördlingen. — Dr. A. WIETOL in St. Petersburg.

Verlag von LEOPOLD VOSS in HAMBURG, Hohe Bleichen 34.

LXV. Jahrgang (IV. Folge. VI. Jahrgang) Band II.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände.

Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben. Preis des Bandes 30 Mark.

Inhalt: Apparate. C. E. Linebarger, Einige Modifikationen von Beckmann's Siedeparaten 185. — Edward W. Morley, Eine selbstthätige Quecksilberluftpumpe 185.

Allgemeine und physikalische Chemie. M. C. Lea, Umwandlungen von mechanischer in chemische Energie 187; Neue Methode zur Bestimmung der relativen Affinitäten einiger Säuren 187. — Mejer Wildermann, Die Methode von Kohlrausch in ihrer Anwendung zur Unters. der elektrischen Leitfähigkeit schwach dissociierter Stoffe 188; Über eine weitere Methode zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit schwach dissociierter Stoffe 188. — A. Schlamp, Zur Dissociationstheorie der Lösungen 189. — Charles B. Thwing, Eine Beziehung zwischen Dielektrizitätskonstante und chemischer Konstitution des Dielektrikums 189. — O. Lehmann, Über elektrische Konvektion, Sedimentation etc. 190. — Harry C. Jones, Über die Lösungstension von Metallen 191. — T. E. Thorpe u. J. W. Rodger, Über die Beziehung zwischen der inneren Reibung von Flüssigkeiten und ihrer chemischen Natur 191.

Anorganische Chemie. E. Maumené, Brechweinsteine 191. — H. N. Warren, Die physikalischen Eigenschaften des aus verschiedenen Metallen nach Abscheidung desselben mit Hilfe verdünnter Säuren dargestellten Graphits 191. — Paul Sabatier, Wasserhaltige Metallchloride 192. — Ronde, Kalium jodatum 192. — G. Wyruboff, Tripelacetate des Uranyls 192. — E. Maumené, Tripelacetate des Uranyls 192. — J. B. Hannay, Neue flüchtige Verbb. des Bleisulfids 192. — Walter Harris und Victor Meyer, Molekularzustand des Kalomelkampfes 193.

Organische Chemie. C. A. Bischoff und P. Walden, Über Anomalien bei Verkettungen 193 — A. Besson, Darstellung von Perchloräthylen 195. — Ed. Donath, Über invertierende Wirkungen des Glycerins 195. — Emil Fischer, Zwei neue Hexite etc. 195. — O. Wallach, Über Oxydationsprodukte des Carbons 196. — Julius Schuncke, Löslichkeit des Äthylxydes in Wasser etc. 197. — L. Balbiano, Platinverb. des Glyoxalins 197. — I. Guareschi, Triacetonamin 197; Einwirkung von Äthylendiamin auf Poron etc. 198. — Wilhelm Eschweiler, Über einige Acetonitrile 198. — Emilius Looft, Über das Methylcyclopentenon und einiger seiner Derivate 199; Neue Holzölbestandteile 200. — W. Marekwald, Über die Konstitution der Ringsysteme 200. — Ad. Claus, Konstitution des Benzols 203. — W. Vaubel, Verhalten einiger Benzolderivate gegen naszierendes Brom 203. — James Leicester, Einwirkung von Chinonen auf m-Nitranilin etc. 203. — A. Béhal u. E. Choay, Zusammensetzung des Buchenholz- und Eichenholzkreosots 204. — Ph. Barbier u. L. Bouveault, Konstitution des Liareols 204. — Pietro Biginelli, m-Oxyacetophenon

205. — L. Simon, Einwirkung primärer aromatischer Basen auf dissymmetrische Ketonverbb.
 205. — Eug. Bamberger, Phenylhydroxylamin 206. — Wilhelm Wislicenus, Einwirkung von Phenylhydrazin auf Benzaldehyd 206. — Th. Vahle, Über einige Derivate des α -Diphenylsemicarbazides etc. 207. — Guido Pellizzari, Guanazol 207. — G. Tassinari, Diacidanilide 208. — L. Edeleanu u. A. Zaharia, Einige Derivate der Zimmtsäure 208. — P. Bignelli, Carboxylierte Cumarine 209. — G. Gennari, Spektrochemie des Cumarons und Indens 209. — Angelo Angeli, Einwirkung salpetriger Säure auf Amidocampher 209. — J. Wurgast, Kondensation von Aldehyden mit α -Naphthohydrochinon etc. 210. — Eug. Bamberger und A. Voss, Über Ketotetrahydronaphtalin 210. — Alfonso Cossa, Die Anderson'sche Reaktion 210. — I. Guareschi, β -Cyan- γ -phenylpseudostyryl 211. — Ad. Claus u. K. Reinhard, p-Bromchinolin 211. — J. Walter, Zur Darstellung des Chinolins 212. — Eug. Bamberger u. Sidney Williamson, Dekahydrochinolin 212. — H. Tietze, Zur Kenntnis des Hexahydrochinolins 213. — Wilhelm Königs, Über Merochinen etc. 213. — A. B. Griffiths, Ein Ptolein aus dem Harn Krebskranker 214.

Gärungschemie und Bakteriologie. A. Béchamp, Buttersäuregärung 214. — Nicola Bochiocchio, Über einen Milchsucker vergärenden und Käseblähungen hervorruhenden neuen Hefepils 214. — O. Bujwid, Die Bakterien der Luft etc. 215. — O. Voges, Verwendung des Uschinsky'schen Nährbodens zur Choleradiagnose 215. — Bordoni-Uffreduzzi u. Abba, Über eine vom Menschen isolierte Varietät der Cholerabakterien etc. 216. — Walther Hesse, Beziehungen zwischen Kuhmilch und Cholerabacillen 216. — Fritz Basenau, Über ein im Fleisch gefundenes infektiöses Bakterium 217.

Analytische Chemie. Hugo Schulz, Die Bestimmung des gesamten Schwefelgehaltes im Harn 217. — Sidney Harvey, Ein einfacher Apparat zur Extraktion der im Wasser gelösten Gase für deren Unters. 218. — A. Villiers u. M. Fayolle, Nachweis von Spuren Chlor 218; Die Bestimmung des Jods 219. — A. Jaworowski, Über gerichtlich-chemische Unters. 219. — H. W. Glasenap, Zersetzbarkeit etc. des Cocains im Tierkörper bei Vergiftungen 220. — Albert Munsche, Die Bestimmung der Stärke durch alkoholische Gärung 220. — C. Councler, Bestimmung von Furfural 221. — J. von Schröder, Unters. über den Wassergehalt der gebräuchlichsten Gerbmaterien 222. — F. Schaffer, Die Anwendung der endometrischen Methode zur Unters. von Milch etc. für Käseerzwecke 223.

Patente 224.

Namenregister.

- | | | | |
|---------------------------|-------------------------|------------------------|------------------------|
| Abba 216. | Councler, C. 221. | Leicester, J. 203. | Thorpe, T. E. 191. |
| Angeli, A. 209. | Donath, E. 195. | Linebarger, C. F. 185. | Thwing, C. B. 189. |
| Balbiano, L. 197. | Edeleanu, L. 208. | Looft, E. 199. 200. | Tietze, H. 213. |
| Bamberger, E. 206. | Eschweiler, W. 198. | Marckwald, W. 200. | Vahle, T. 207. |
| 210. 212. | Fayolle, M. 218. 219. | Mauméné, E. 191. 192. | Vaubel, W. 203. |
| Barbier, P. 204. | Fischer, E. 195. | Meyer, V. 193. | Villiers, A. 218. 219. |
| Basenau, F. 217. | Gennari, G. 209. | Morley, E. W. 185. | Voges, O. 215. |
| Béchamp, A. 214. | Glasenap, H. W. 220. | Munsche, A. 220. | Voss, A. 210. |
| Béhal, A. 204. | Griffiths, A. B. 214. | Pellizzari, G. 207. | Walden, P. 193. |
| Besson, A. 195. | Guareschi, I. 197. 198. | Reinhard, K. 211. | Wallach, O. 196. |
| Bignelli, P. 205. 209. | 211. | Rodger, J. W. 191. | Walter, J. 212. |
| Bischoff, C. A. 193. | Hannay, J. B. 192. | Ronde 192. | Warren, H. N. 191. |
| Bochiocchio, N. 214. | Harris, W. 193. | Sabatier, P. 192. | Wildermann, M. 188. |
| Bordoni - Uffreduzzi 216. | Harvey, S. 218. | Schaffer, F. 223. | Williamson, S. 212. |
| Bouveault, L. 204. | Hesse, W. 216. | Schlamp, A. 189. | Wislicenus, W. 206. |
| Bujwid, O. 215. | Jaworowski, A. 219. | Schröder, J. v. 222. | Wurgast, J. 210. |
| Choay, E. 204. | Jones, H. C. 191. | Schulz, H. 217. | Wyruboff, G. 192. |
| Claas, A. 203. 211. | Königs, W. 213. | Schuncke, J. 197. | Zaharia, A. 208. |
| Cossa, A. 210. | Lea, M. C. 187. | Simon, L. 205. | |
| | Lehmann, O. 190. | Tassinari, G. 208. | |

Apparate.

C. E. Linebarger, *Einige Modifikationen von Beckmann's Siedeapparaten*. Zur besseren Einführung fester oder flüssiger Substanzen in das Ebullioskop ist es zweckmäßig, wenn der Rückfluskkühler senkrecht steht, und um einen solchen Rückfluskkühler anbringen zu können, muß das Siedegefäß die Form wie in Fig. 6 besitzen. Das erweiterte Ende wird durch einen doppelt durchbohrten Kork verschlossen, der das Thermometer u. den Rückfluskkühler trägt; für den letzteren wird der innere Durchmesser am besten zu 12 mm, die Länge zu 190 mm gewählt. Auch pulverförmige Substanzen können durch das Kühlerrohr in das Ebullioskop gebracht werden, ohne an den Seiten hängen zu bleiben. — Um Verluste an Lösungsmittel während des Siedens zu verhindern, verschließt man das obere Ende des Kühlerrohrs durch einen Kork, der ein 8 mm weites Rohr trägt, welches unten zugeschmolzen ist, seitlich eine kleine Öffnung trägt und oben kapillar ausgezogen ist. Unter der seitlichen Öffnung befindet sich etwas von dem Lösungsmittel. Die aus dem Kühlerrohr entweichenden Dämpfe müssen, ehe sie in die Luft treten, somit einen Raum passieren, der mit dem Dampf des Lösungsmittels gesättigt ist, kondensieren sich dort u. fließen schnell zurück. An Stelle des üblichen LIEBIG'schen Kühlers kann man auch einen inneren Kühler anwenden von der Form Fig. 7. Derselbe besteht aus vergoldetem Kupferblech. (Chem. News 69. 279—80. 15/6.)

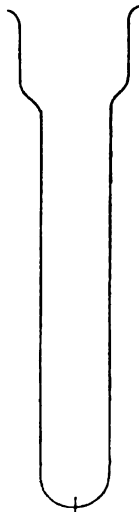


Fig. 6.

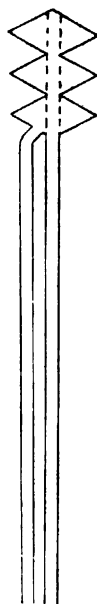


Fig. 7.

BODLÄNDER.

Edward W. Morley, *Eine selbstthätige Quecksilberluftpumpe*. Eine TÖPLER'sche Quecksilberluftpumpe wird durch einen an die Wasserleitung angeschlossenen Apparat in Betrieb erhalten, der beliebig weit von der Quecksilberluftpumpe entfernt sein u. mehrere Luftpumpen gleichzeitig bedienen kann. In dem Kupfercylinder *a* (Fig. 8 I Seite 186) befindet sich ein durch Striche markierter Luftsack aus Kautschuk, der in ein dicht unter dem Cylinder befindliches Messingrohr ausmündet, welches Hähne trägt, mittels welcher sich, wie durch den Schlauch *d*, eine Verb. mit der Quecksilberluftpumpe herstellen läßt. Ein Dreiweghahn, der durch Drehung der Rolle *e* in Bewegung gesetzt wird, gestattet, W. aus der Leitung in den Cylinder *a* zu leiten oder den Cylinder zu entleeren. Die Drehung der Scheibe *e* erfolgt durch die an einer

Schnur befestigten, mit Quecksilber gefüllten Kugeln *c* u. *b*, die durch den Schlauch *f* verbunden sind. Die Spitze von *c* ist durch den Schlauch *i* mit dem bei *l* verschlossenen, oben offenen Glasrohr, die Spitze von *b* ist durch Schlauch *g* mit Rohr *h* und dadurch mit der Luft im Gassack in *a* verbunden. Wenn die Luft in *a* durch Zufluß von *W.* komprimiert ist, drückt sie auf das Quecksilber in *b*, treibt dasselbe nach *c*, so daß dieses fällt und dabei den Wasserzufluß mittels der Scheibe *e* abstellt. Jetzt entweicht *W.* aus dem Cylinder, die Luft in dem Gassack dehnt sich

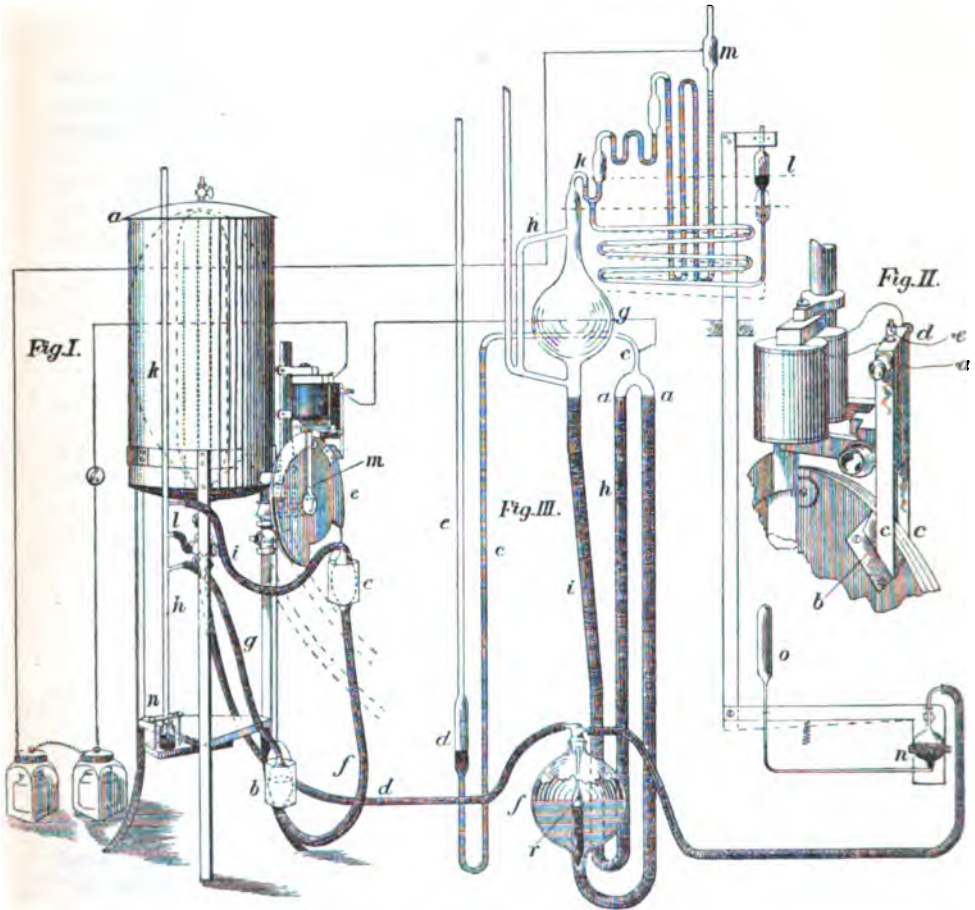


Fig. 8.

aus, und dadurch wird Quecksilber von *c* nach *b* gesaugt, so daß sich die Scheibe wieder in die Anfangsstellung dreht. Die Drehung der Scheibe wird elektrisch durch den mit *e* verbundenen Arm *m* reguliert. Die Armatur eines Elektromagnets verhindert die Drehung der Scheibe nach rechts, ehe Stromschluß dadurch eingetreten ist, daß das Quecksilber in der Luftpumpe so weit gestiegen ist, daß es die Luft völlig verdrängt hat. Der Apparat ist so eingerichtet, daß, nachdem die Kugel *g* der Luftpumpe leer gepumpt ist, einige Zeit für das Übertreten der Luft aus dem zu evakuierenden Gefäß in die Luftpumpe gelassen ist. Dies wird durch ein enges

Lumen des Rohres *f* und geringe Niveaudifferenz, wenn *b* unten und *c* oben ist, bewirkt. Das Rohr *n* dient dazu, Luft in den Gassack zu bringen, wenn derselbe solche durch Diffusion verloren hat; es saugt dann beim Abfließen des W. der Gassack mittels des Rohres *n* des darunter befindlichen, mit Quecksilber beschickten Fläschchens u. des Rohres *k* Luft an. Die in Fig. 8II vergrößert gezeichnete Vorrichtung am Elektromagnet verhindert, daß Funken infolge der Thätigkeit der Induktionsrolle durch die Luftpumpe schlagen. Der Schluß wird von *a* nach *d* durch die Federn *c* mittels des Kontaktstückes *b* bewirkt, wenn auch die Pumpe Stromschluß bewirkt, läßt der Elektromagnet seine Armatur los, die Scheibe dreht sich, und das Kontaktstück *b* entfernt sich von *c*, noch ehe das Quecksilber in der Pumpe gefallen ist, so daß der Öffnungsfunkens zwischen *b* und *c* und nicht in der Pumpe überspringt.

Um das in das Gefäß *g* der Figur 8III emporgepreßte Quecksilber von mitgerissener Luft vollständig zu befreien, geht das Quecksilber aus der Kugel *f* erst in die Höhe, dann im Rohr *h* hinab und im Rohr *i* wieder in die Höhe. Der Raum über *a* dient als Luftfang, und in ihm herrscht ein ziemlich gutes Vakuum; steigt das Quecksilber durch die auf Kugel *f* drückende komprimierte Luft, so wird die Luft, die über *aa* steht, in das Rohr *c* und von hier in die Kugel *d* und durch *e* in die Atmosphäre getrieben. — Beim Austreiben der Luft aus der Luftpumpe wird, wenn die Verdünnung sehr weit vorgeschritten ist, das auszutreibende Luftbläschen so klein, daß es leicht zwischen Quecksilber und Glas hängen bleiben kann, besonders wenn das Gas gegen eine Quecksilbersäule, wie in der TÖPLER'schen Luftpumpe ausgepreßt werden muß. Bei der GEISSLER'schen Luftpumpe erfolgt die Entleerung wegen der Anwesenheit der beiden über dem untersten Hahne befindlichen Luftkammern gegen ein vollkommenes Vakuum und ist deshalb eine vollständige. Die in Fig. 8III gezeichnete Vorrichtung zwischen der Spitze des Gefäßes *g* und dem Gefäß *l* ermöglicht es, den Vorteil der GEISSLER'schen Luftpumpe auch auf die von TÖPLER auszudehnen. Das Gefäß *l* ist durch ein biegsames Glasrohr mit dem Gefäß *k* verbunden. Steht *l* wie in der Zeichnung, so ist das U-förmige Rohr unter *k* mit Quecksilber erfüllt, nimmt aber *l* die gestrichelte Stellung ein, so ist der Zugang von *g* zu *k* frei, und die auszutreibende Luft gelangt, ohne einen erheblichen Druck überwinden zu müssen, nach *k*. Diestellungsänderung wird automatisch dadurch reguliert, daß die Kugel *f* mit der kleinen Kugel *n* verbunden ist, so daß, wenn Luft nach *f* gepreßt wird, ein Teil davon auch nach *n* geht, von hier Quecksilber in das Rohr *o* treibt u. dadurch *l* herunterzieht, während, wenn der Druck in *f* nachläßt, das Quecksilber nach *n* zurücksteigt, so daß *l* wieder in die Höhe geht. Das biegsame Glasrohr zwischen *l* und *g* hat sich dem Vf. bis jetzt als der einzige Teil erwiesen, der nicht zerbrochen ist. — Damit das Quecksilber, wenn schon hohes Vakuum erreicht ist, nicht zu heftig gegen die Spitze von *g* anschlägt, befindet sich in der Kugel *f* der Schwimmer *r*, der lose das untere Ende von *f* dann abschließt, wenn die Kugel *g* nahezu voll ist, so daß das Quecksilber jetzt nur langsam und ohne Oscillationen aufsteigen kann. (Am. J. Science, SILLIMAN [3.] 47. 439—44. Cleveland. Ohio.)

BODLÄNDER.

Allgemeine und physikalische Chemie.

M. C. Lea, *Umwandlungen von mechanischer in chemische Energie*. Dritte Abhandlung. (Z. anorg. Ch. 6. 349—55. — C. 94. I. 1109.) ARENDT.

M. C. Lea, *Neue Methode zur Bestimmung der relativen Affinitäten einiger Säuren*. (Z. anorg. Ch. 6. 369—77. — C. 94. II. 142.) ARENDT.

Mejer Wildermann, *Die Methode von Kohlrausch in ihrer Anwendung zur Untersuchung der elektrischen Leitfähigkeit schwach dissociierter Stoffe*. Um die Geltung des Verdünnungsgesetzes auch für andere als wss. Legg. prüfen zu können, untersuchte der Vf. Legg. verschiedener Stoffe in Alkohol. Hierbei mußten besondere Vorsichtsmaßregeln zur Gewinnung reinen Alkohols und zur Reinerhaltung desselben während der Verss. getroffen werden, die der Vf. eingehend beschreibt. Wegen der geringen Leitfähigkeit der untersuchten Legg. wurde für kleine Kapazität des Widerstandsgefäßes gesorgt, und als Widerstände wurden Graphitstreifen von 8—10 000 Ohm gewählt. Äußerst langwierig war das Auswaschen der platinieren Elektroden. Die Widerstandsmessung erfolgt nach der Methode von KOHLRAUSCH mit Telephon. Für alkoh. Legg. von Essigsäure, Monochloressigsäure, Bernsteinsäure waren die Versuchsfehler zu groß, als daß die erhaltenen Resultate Wert hätten. Für Di- und Trichloressigsäure, Chlorwasserstoff u. β -Resorcyssäure wurden brauchbare Resultate erhalten. Die Geltung des Verdünnungsgesetzes ließ sich in keinem Falle nachweisen, nur bei der Trichloressigsäure ist dies annähernd bei Verdünnungen bis zu 300 l möglich, nicht aber bei stärkeren. Die β -Resorcyssäure, welche in W. sehr stark dissociert ist, leitet in A. sehr schwach. Bei den anderen Säuren ist die Reihenfolge der Leitfähigkeiten in alkoh. Legg. annähernd dieselbe, wie in wässrigen. Für die Unters. organischer Säuren u. Basen in A., sowie für die Unters. der Leitfähigkeit aller Legg. in anderen organischen Stoffen ist die Methode von KOHLRAUSCH nicht anwendbar. (Z. physik. Chem. 14. 231—46. Lab. v. OSTWALD. 15/6.)

BODLÄNDER.

Mejer Wildermann, *Über eine weitere Methode zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit schwach dissociierter Stoffe*. Wegen der großen Schwierigkeit oder Unmöglichkeit, mittels der Methode von KOHLRAUSCH für alkohol. Legg. organischer Säuren zuverlässige Werte des Leitvermögens zu erhalten (vgl. vorst. Ref.), schlug OSTWALD dem Vf. eine neue Methode der Leitfähigkeitsbestimmung vor, welche die Polarisation nicht durch Wechselströme aufhebt, sondern zu vernachlässigen gestattet. Für eine Batterie aus n Elementen gilt bekanntlich die Beziehung:

$$i = \frac{nE - e}{nw + o + l},$$

wo E die elektromotorische Kraft jedes Elementes, e die elektromotorische Kraft der Polarisation, w der Widerstand jedes Elementes, o derjenige der eingeschalteten Fl. und l der Widerstand des übrigen Schließungskreises bedeutet. Wählt man n sehr groß, so kann e vernachlässigt werden. Bei Einschaltung großer Widerstände wird o gegen nw und l sehr groß, so daß auch letztere vernachlässigt werden können. Sei o der zu untersuchende, o' ein bekannter Vergleichswiderstand, so ergibt sich für die Stromintensitäten i und i' , die in Ausschlägen des Galvanometers gemessen werden, die einfache Beziehung:

$$o = \frac{o' i'}{i}.$$

Der Vf. benutzte eine Batterie von 100 Clarkelementen, die hintereinander geschaltet waren; als Widerstände dienten Kapillarröhren verschiedener Durchmesser, die mit den zu untersuchenden Fl., resp. für den Vergleich mit Chlorkaliumlogg. verschiedener Konzentrationen ($1/50$ - und $1/100$ -Normal) beschickt waren; zur Messung der Stromstärke diente ein Spiegelgalvanometer von WIEDEMANN. Von der Anwendung platinierter Elektroden kann abgesehen werden. Die Methode läßt sich auch für die Unters. wss. Legg. gut verwenden, und nur die Einw. des W. auf die Glaswände der Kapillaren bereitet Schwierigkeiten; indessen ist im allgemeinen für wss. Legg. die Methode von KOHLRAUSCH vorzuziehen. Dagegen ist die Methode

sehr gut zur Unters. alkoh. Legg. zu benutzen und liefert gut übereinstimmende Resultate, wo die Methode von KOHLRAUSCH versagt. Für die Trichloressigsäure liefs sich in alkoh. Legg. bis zu den stärksten Verdünnungen die Geltung des Verdünnungsgesetzes nachweisen, dagegen zeigen sich bei der Dichloressigsäure Abweichungen von dem durch dieses Gesetz geforderten Gang der molekularen Leitfähigkeiten bei der Verdünnung. (Z. physik. Chem. 14. 247—71. Leipzig. Lab. von OSTWALD. 15/6.) BODLÄNDER.

A. Schlamp, Zur Dissociationstheorie der Lösungen. Es wurden die aus der Siedepunktserhöhung berechneten Werte von i mit den aus der Leitfähigkeit sich ergebenden für Lösungen in Wasser und in Propylalkohol verglichen. Für wss. Legg. von LiCl, NaJ, NaBr, KJ und Natriumacetat ist die Übereinstimmung beider Reihen von Werten eine gute, für Chlorcalcium sind die aus der Leitfähigkeit berechneten Werte kleiner, als die aus der Siedepunktserhöhung. Bei zunehmender Konzentration ergibt sich aus den Siedepunktsbestimmungen wss. Legg. eine Zunahme der Dissociation für LiCl, NaJ, NaBr, Natriumsalicylat und Natriumacetat, eine Abnahme für Lithiumsalicylat, Chlorcalcium und Jodkalium. — Für Legg. in Propylalkohol wurde i aus der Siedepunktserhöhung und aus der nach der Methode von KOHLRAUSCH bestimmten Leitfähigkeit bestimmt. Die molekulare Siedepunkterhöhung ergab sich aus der Verdampfungswärme zu 16,88, aus dem K. von Legg. von Salicylsäure zu 17,34. Die Salicylsäure und Jodnatrium sind in Propylalkohol nach der Erhöhung von K. ihrer Legg. nicht dissociiert, nur wenig dissociiert ist LiCl; Lithiumsalicylat hat den Wert 0,5 für i , besteht also in Propylalkohol aus Doppelmolekülen. Die Grenzwerte der Leitfähigkeit in propylalkoholischen Legg. sind für LiCl 135, CaCl₂ 166, Lithiumsalicylat 105 und Jodnatrium 193, also halb so groß, als in Legg. in Äthylalkohol, und $\frac{1}{2}$ so groß, als in wss. Legg. Die aus der Leitfähigkeit der propylalkoholischen Legg. berechneten Werte für i stimmen nur wenig mit den aus der Siedepunkterhöhung berechneten: ♦

	LiCl	NaJ	Lithiumsalicylat	Salicylsäure
i aus der Siedepunktserhöhung . . .	1,18	1,04	0,55	1,05
i aus der Leitfähigkeit	1,44	1,34	1,17	1,00

(Z. physik. Chem. 14. 272—85. Gießen. Physik. Inst. 15/6.)

BODLÄNDER.

Charles B. Thwing, Eine Beziehung zwischen Dielektrizitätskonstante und chemischer Konstitution des Dielektrikums. Die Dielektrizitätskonstanten zahlreicher fester und flüssiger Substanzen wurden nach einem dem Vf. von HERTZ angegebenen Verf. mittels der Resonanz elektrischer Schwingungen bestimmt. Für feste Körper wurde die Dielektrizitätskonstante teilweise dadurch ermittelt, daß dieselben pulverförmig in einen zwischen zwei konzentrischen Metallcylindern befindlichen Kondensator gebracht wurden, daß der zwischen den Teilen der festen Substanz befindliche Raum mit einer Fl. beschickt wurde, in der die untersuchte Substanz unl. ist, und daß aus den bekannten Volumen der festen u. flüssigen Substanz nach der Mischungsregel die Dielektrizitätskonstante berechnet wurde. Für Mischungen von Äthyl- und Methylalkohol liegen die Werte der Dielektrizitätskonstante K unter dem Mittelwert beider Substanzen im unvermischten Zustande. Für die übrigen Mischungen ergeben sich auf den Kurven singuläre Punkte, die der Vf. auf die Existenz von Hydraten in den Legg. zurückführt. Die Hydrate, welche der Vf. auf diesem Wege nachgewiesen zu haben glaubt, sind: $C_2H_5O + 6H_2O$, $C_2H_5O + 3H_2O$, $C_2H_5O + H_2O$, $CH_3O + 4H_2O$, $CH_3O + 2H_2O$, $2CH_3O + H_2O$, $C_2H_5O + H_2O$, $C_2H_5O + H_2O$, $C_2H_5O + 2H_2O$, $C_2H_5O + H_2O$.

Der Vf. hat versucht, die Werte der Dielektrizitätskonstanten auf Atom- und Gruppenkonstanten zurückzuführen nach der Formel:

$$K = \frac{D}{M} (a_1 K_1 + a_2 K_2 + \dots),$$

worin D die Dichte, M das Molekulargewicht der untersuchten Substanz, K_1 , K_2 die Dielektrizitätskonstanten der Atome oder Gruppen, und a_1 , a_2 die Anzahl derselben im Molekül bedeutet. Die Dielektrizitätskonstante eines H-Atoms ist 2,6, die eines anderen Atoms vom Atomgewicht M ist $2,6 \times M$. Einen abnormen Einfluß auf die Dielektrizitätskonstante haben gewisse Gruppen, u. dieser Einfluß ließe sich ausdrücken, indem folgende Gruppenkonstanten angenommen wurden: $K_{(\text{OH})}$ 1356, $K_{(\text{CO})}$ 1520, $K_{(\text{COH})}$ 970, $K_{(\text{NO}_2)}$ 3090, $K_{(\text{CH}_3)}$ 41,6, $K_{(\text{CH}_2)}$ 46,8; K_8 für Schwefel ist nicht $2,6 \times 32$, sondern nur halb so groß. Für gelöste Substanzen wurde nach der Mischungsregel K im flüssigen Zustande berechnet. Die Formel gab gute Übereinstimmung der berechneten mit den beobachteten Zahlen für folgende Substanzen, die meist im flüssigen, resp. im gelösten Zustande untersucht wurden:

	K		K		K
Wasser	75,50	Aldehyd	18,55	Buttersäure	3,16
Glycerin	56,20	Salicylaldehyd	19,21	Toluol	2,37
Rohrzucker	53,50	Propylaldehyd	14,41	m-Xylol	2,38
Methylalkohol	34,05	Valeraldehyd	11,76	p-Xylol	2,3
Äthylalkohol	25,02	Aceton	21,85	Schwefelkohlenstoff	2,50
Isopropylalkohol	19,82	Methyläthylketon	18,44	Schwefel	2,69
Propylalkohol	20,45	Methylpropylketon	16,75	Gips	5,61
Amylalkohol	14,62	Acetophenon	16,24	Kupfersulfat,	5,46
Allylalkohol	21,60	Dipropylketon	12,44	Bariumsulfat	11,40
Cetylalkohol	6,42	Methylhexylketon	10,42	Bleisulfat	15,80
Weinsäure	35,90	Nitrobenzol	32,19	Bleisulfid	17,92
Milchsäure	20,90	Nitromethan	56,36	Kaliumsulfat	6,45
Kreosol	11,75	Nitrotoluol	26,58		
Ameisensäure	62,00	Valeriansäure	3,06		

Größere Abweichung zeigten Benzaldehyd 14,48 statt 11,70 ber., Cuminaldehyd 10,68 statt 8,37, Chloral 5,47 statt 13,43, Acetylchlorid 25,30 statt 24,06, Äthylnitrat 17,72 statt 35,30. In welchem Zustande die sechs in der Tabelle zuletzt aufgeführten Substanzen unters. wurden, läßt sich nicht ersehen. Für feste Substanzen u. solche Fl., „die keine Atomgruppen enthalten“, ergibt sich einfach $K = 2,6 D$, und diese Formel steht in befriedigender Übereinstimmung mit den Beobachtungen bei Bzl., Oktan, Dekan, Petroleum, Terpentinöl, Citronenöl, Vaselineöl, Chloroform, Bromoform, Paraffin, Ebonit, Porzellan, Spiegelglas, Sandstein, Sand, Marmor, Kalkspat, Steinsalz, Rohrzucker, Eis, Eisessig, Kaliumchlorat, Kaliumcarbonat, Kupferoxyd, Eisenoxyd, Bariumcarbonat, Bariumnitrat, Bleioxyd. (Z. physik. Chem. 14. 286 bis 300. 15/6.)

BODLÄNDER.

O. Lehmann, *Über elektrische Konvektion, Sedimentation und Diffusion*. Es werden Erscheinungen beschrieben, die u. Mk. beobachtet wurden, wenn hochgespannte Ströme durch Suspensionen unlösl. oder Legg. lösl. Farbstoffe hindurchgingen. Als elektrische Konvektion ist die Bewegung suspendierter Stoffe durch konvektive Leitung bezeichnet, als elektrische Sedimentation eine Anhäufung suspendierter Pulver an einer Elektrode, gewöhnlich der positiven, als elektrische Diffusion eine Diffusion der an den Elektroden ausgeschiedenen Prodd. der Elektrolyse, welche durch elektrische Ladungen bedingt ist, die deren Moleküle im Entstehungszustande von den Elektroden angenommen haben. (Z. physik. Chem. 14. 301—16. Karlsruhe. 15/6.) BODLÄNDER.

Harry C. Jones, Über die Lösungstension von Metallen. Es sollten die elektromotorischen Kräfte untersucht werden, welche auftreten, wenn dasselbe Metall in zwei gleich konzentrierte Lsgg. eines Salzes dieses Metalls in verschiedenen Lösungsmitteln taucht. Es wurden Silberelektroden getaucht in Lsgg. von Silbernitrat, in W. und in A., so daß die wss. mit den alkoh. Lsgg. in Verb. standen, ohne sich rasch zu vermischen. Die Konzentration der mit einander in Verbindung stehenden Lsgg. war gleich groß. Es wurden Lsgg. von 0,1—0,001 Normalkonzentration untersucht. Immer war die alkoh. Lsg. positiv, und bei zunehmender Verdünnung stieg die elektromotorische Kraft von 0,095 auf 0,130. Da die Dissociation des Silbernitrats in gleich konzentrierten alkoh. Lsgg. geringer ist, als in wss., so müßten sich Silberionen aus der wss. Lsg. ausscheiden u. deren Elektrode positiv machen, wenn die Lösungstension des Silbers in W. u. A. gleich groß wäre. Da das umgekehrte stattfindet, muß die Lösungstension des Silbers in Alkohol geringer sein, als in Wasser. Es läßt sich aus der Leitfähigkeit alkoh. Silbernitratlsgg., die **VOLLMER** untersucht hat, berechnen, daß der Lösungsdruck des Silbers in W. 42- bis 48-mal so groß ist, als in A. Auch die elektromotorischen Kräfte von wässrigen Silbernitratlsgg. gegen solche in Gemischen von W. und A. wurden untersucht.

Gegen wss. Silbernitratlsgg. werden auch solche in *Methylalkohol* positiv, aber schwächer, als die in Äthylalkohol. Man hätte daraus folgern können, daß äthylalkoholische Lsgg. gegen methylalkoholische positiv sein würden. Es fand aber das umgekehrte statt, und das läßt darauf schließen, daß auch elektromotorische Kräfte an den Berührungspunkten der Lsgg. in verschiedenen Lösungsmitteln auftreten. Auch *Acetonlösungen* von Silbernitrat waren gegen wss. Lsgg. positiv, und zwar stärker, als die äthylalkoholischen Lsgg. Die in allen drei Fällen beobachtete Zunahme der elektromotorischen Kraft bei der Verdünnung rührt davon her, daß die Dissociation in W. langsamer zunimmt, als in den übrigen Lösungsmitteln. (Z. physik. Chem. 14. 346—60. Leipz. Lab. v. **OSTWALD**. 15/6.) **BODLÄNDER.**

T. E. Thorpe und J. W. Rodger, Über die Beziehung zwischen der inneren Reibung von Flüssigkeiten und ihrer chemischen Natur. Die Arbeit ist ein Auszug aus der Abhandlung der Vf., über welche 94. I. 810 berichtet worden ist. (Z. physik. Chem. 14. 361—73. 15/6.) **BODLÄNDER.**

Anorganische Chemie.

E. Maumené, Brechweinsteine. Über den Brechweinstein, sowie über die Salze, die aus demselben durch Ersatz des Kaliums durch Silber, Natrium und Blei entstehen können, stellt Vf. auf Grund „seiner Theorie“ Betrachtungen an, wobei er die Formeln dieser Salze nach seinem sogen. allgemeinen Gesetze den merkwürdigsten Umwandlungen unterwirft. (C. r. 118. 1415—18. [18/6.*]) **SACHSSE.**

H. N. Warren, Die physikalischen Eigenschaften des aus verschiedenen Metallen nach Abscheidung desselben mit Hilfe verdünnter Säuren dargestellten Graphits. Graphit aus Kobalt und Nickel ist sehr feinkörnig und kaum vom Lampenruß zu unterscheiden. Der Graphit aus Eisen besteht aus großen Tafeln. Ferromangan liefert einen Graphit von bräunlichem Farbenton, der nur schwer oxydiert werden kann. Noch schwieriger oxydierbar ist der aus reinem Mangan abgeschiedene Graphit; er bildet große braune Tafeln, die deutlich durchscheinend sind. Chromeisen giebt einen helleren und härteren Graphit als Eisen; der aus reinem Chrom erhaltene ist dem Silicium sehr ähnlich, hat keinen braunen Farbenton, besitzt halbmimetallischen Glanz u. läßt sich nur beim Erhitzen in einem Strome reinen Sauerstoffs oxydieren. (Chem. News 69. 291. 22/6.) **BODLÄNDER.**

Paul Sabatier, Wasserhaltige Metallochloride. Angesichts der Arbeiten von LESCOEUR (94. I. 991) erinnert Vf. an seine eigenen älteren Arbeiten (89. I. 274) über denselben Gegenstand, die LESCOEUR ganz übersehen zu haben scheint. Vf. hat damals angegeben, was LESCOEUR nun wiedergefunden hat, daß bei der Verwitterung über konz. Schwefelsäure im Vakuum aus den gewöhnlichen Salzen mit $6\text{H}_2\text{O}$ die Salze $\text{SrCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ entstehen. Für das Ferri-chlorid hat LESCOEUR ebenfalls die beiden Hydrate $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ erhalten. In anderen Punkten sind die beiderseitigen Resultate nicht so übereinstimmend. Die gewöhnlichen *Manganchlorürkrystalle* mit $4\text{H}_2\text{O}$ gaben dem Vf. bei der Verwitterung im trockenen Vakuum nicht $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, sondern konstant $\text{MnCl}_2 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Durch Krystallisation in gesättigter Chlorwasserstoffsäure oder durch Verwitterung des Hydrats mit $6\text{H}_2\text{O}$ im trockenen Vakuum erhielt Vf. $\text{MgCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, während LESCOEUR die Existenz dieses Hydrats leugnet. Für das *Eisenchlorür* besteht ein Hydrat $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, das sich nach dem Vf. auch aus nicht saurer Lsg., nach LESCOEUR nur aus einer mit HCl angesäuerten Lösung ausscheiden kann. *Kupferchlorid* krystallisiert aus wss. Lsgg. nur als $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, LESCOEUR giebt ein Hydrat $\text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ an. Das Hydrat mit $2\text{H}_2\text{O}$ giebt im Vakuum über Phosphorsäureanhydrid das wasserfreie Chlorid CuCl_2 . (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] 11. 546 bis 549. 20/6.) SACHSSE.

Ronde, Kalium jodatum. Vf. giebt eine detaillierte Beschreibung der Darst. von Jodkalium nach der Eisenmethode mit besonderer Betonung derjenigen Kautelen, welche die Gewinnung eines im pharmazeutischen Sinne reinen, weißen u. gut haltbaren Präparates gewährleisten. Jodkalium wird nur noch fabrikmäßig dargestellt, würde sich aber nach der gegebenen Vorschrift auch in den Laboratorien der Apotheken lohnend gewinnen lassen, wenn das Rohjod aus erster Hand bezogen wird. Vf. bemängelt die Vorschriften der Pharm. Germ. III., welche sich auf die Prüfung der Alkalität des Jodkaliums, sowie auf den Nachweis einer Verunreinigung mit jodsaurem Kalium beziehen. (Pharm. Ztg. 1894. 413—14. Berlin.) MEYER.

G. Wyrouboff, Tripelacetate des Uranyls. Diese Salze, die neben Uranylacetat noch Na-Acetat und das Acetat eines Metalls der Mg-Gruppe enthalten, wurden von RAMMELSBERG, STRENG und ERB beschrieben. Sie haben alle denselben Wassergehalt, dieselbe Krystallform u. zeigen alle dieselbe Umwandlung bei einer gewissen Temperatur. Außerdem existiert ein Salz, in dem Na- und das Mg-Metall durch Li ersetzt ist. Die Form dieses Salzes ist dieselbe, wie die der anderen Salze. Man kann auch Na durch Li oder Ag ersetzen und Salze erhalten, welche die allgemeine Formel $(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3(\text{UO}_2)_2\text{M}'\text{M}'' \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ haben. Es scheint sich hier nicht um Tripelsalze, sondern um Salze einer komplexen Säure, $(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3\text{H}_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, zu handeln, die sich freilich nicht isolieren ließe. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] 11. 531. [11/5.*] 20/6.) SACHSSE.

E. Maumené, Tripelacetate des Uranyls. Vf. bezweifelt auf Grund seiner Theorie die von WYROUBOFF gegebenen Formeln und berechnet dafür andere. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] 11. 531. [11/5.*] 20/6.) SACHSSE.

J. B. Hannay, Neue flüchtige Verbindungen des Bleisulfids. Beim Schmelzen von Bleiglanz verflüchtigt sich viel Blei und lagert sich als krystallisiertes Schwefelblei an den kälteren Stellen des Kamins wieder ab. Der Vf. glaubt, daß namentlich zwei flüchtige Verbb. des Schwefelbleies, existieren, welche die Formeln $\text{PbS} \cdot \text{H}_2\text{O}$ u. $\text{PbS} \cdot \text{SO}_2$ besitzen. Diese Verbb. bilden bei hohen Temperaturen einen farblosen Dampf, der sich bei niedrigen Temperaturen zersetzt. Seine Annahme stützt der Vf. nicht auf direkte, sondern auf indirekte Beweise, da die starke Verflüchtigung von Bleiglanz im Strom von Wasserdampf oder von Schwefeldioxyd auf anderem Wege nicht erklärt werden könne. In der Diskussion verhielt sich namentlich

ROBERTS-AUSTEN sehr skeptisch gegen die Hypothesen des Vf. BLOXAM teilte mit, daß sich auch im Wasserstoff- und im Stickstoffatome Schwefelblei verflüchtigt und sich in Form von Bleiglanzkrystallen an den kälteren Stellen des Rohres abscheide; diese Verflüchtigung ist aber, wie HANNAY hervorhob, weit geringer, als die im Wasserdampf oder in Schwefeldioxyd erfolgende. (London Chem. Soc. [17/5.*]; Chem. News 69. 270—72. 8/6.)

BODLÄNDER.

Walter Harris und Victor Meyer, *Über den Molekularzustand des Kalomeldampfes*. Die Dichtebestimmung des Kalomeldampfes ergibt den Wert 8,2, welcher für die einfache Formel HgCl_2 entscheidend sein würde, wofern nicht beim Verdampfen des Kalomels eine Dissociation in Quecksilber und Quecksilberchlorid stattfindet:



Vf. haben nun definitiv den Nachweis erbracht, daß dies thatsächlich der Fall ist, so daß die Formel Hg_2Cl_2 als die richtige erscheint. — Taucht man ein Goldblättchen nur für einen Augenblick in Kalomeldampf, so erscheint es amalgamiert, während es bei längerem Verweilen im Dampfe wieder goldgelb wird, weil das Quecksilber verdampft. Ähnliche Verss. sind bereits von ODLING und von DEBRAY ausgeführt worden; dieselben sind jedoch nicht entscheidend, weil eine zersetzende Einw. des Goldes auf den Kalomeldampf nicht ausgeschlossen erscheint, und weil sich die Quantität der entstandenen Dissociationsprodukte der Beurteilung entzieht. Ausschlaggebend sind dagegen folgende Verss.: Verdampft man Kalomel in einer kleinen Thonzelle mit angekittetem Glasrohr, welche sich in einem weiteren Glasrohr befindet, das in einem Metallbade auf 465° erhitzt wird, so scheidet sich in dem oberen kalten Teile des Rohres eine große Menge metallischen Quecksilbers ab, während dem Inhalt der Thonzelle die entsprechende Menge Quecksilberchlorid beigemischt ist. Auch ohne Diaphragma kann man eine reichliche Dissociation des Kalomeldampfes nachweisen, wenn man Kalomel in einem Destillierkolben $\frac{1}{2}$ Stde. auf 420° bei 33 mm Druck erhitzt.

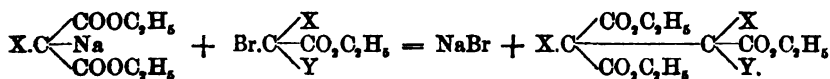
Bringt man in den Dampf des Kalomels ein Stück Ätzkali, so bedeckt sich dasselbe sofort mit rein gelbrottem Quecksilberoxyd, ein Ergebnis, welches für die Abwesenheit von irgend erheblichen Mengen unzersetzten Dampfes spricht. Das Quecksilberoxyd könnte hierbei allenfalls aus primär gebildetem Oxydul entstanden sein; vergleichende Verss. mit Kalistückchen, welche mit schwarzem Oxydul überzogen wurden, zeigten jedoch, daß letzteres sich bei der gegebenen Versuchsanordnung durch Erhitzen erst nach 15—25 Sekunden gelb färbte, während bei dem obigen Versuche die Gelbfärbung sofort eintrat, ohne daß jemals zuvor eine vorübergehende Schwärzung stattgefunden hätte. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 1482—89. 25/6. [31/5.] Heidelberg. Univ.-Lab.)

MEYER.

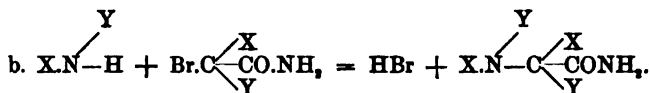
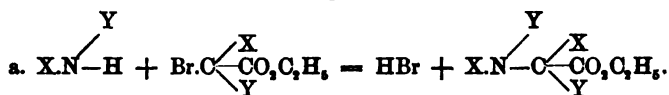
Organische Chemie.

C. A. Bischoff und P. Walden, *Über Anomalien bei Verkettungen*. (Vorläufige Mitteilung.) Die Konsequenzen der dynamischen Hypothese lassen sich experimentell prüfen. Das weitere Studium der eigentümlichen Erscheinungen, welche zuerst bei Verkettung von substituierten Malonsäureestern mit den α -halogenisierten Fettsäureestern beobachtet worden waren, führte zur Aufklärung folgender Prozesse:

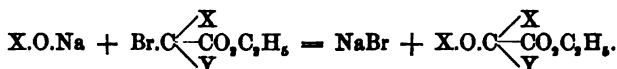
I. Verkettungen von C mit C.



II. Verkettungen von C mit N.



III. Verkettungen von C mit O.



Außer diesem normalen Verlauf der Rkk. kann derselbe auch abnorm stattfinden, wenn für X und Y gewisse organische Reste eingeführt werden, und zwar:

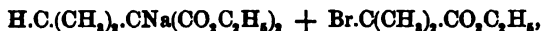
A. Die Verkettung der beiden Moleküle tritt nicht an der α -Stelle, sondern an der β -Stelle (resp. vorwiegend) ein.

B. Die Verkettung findet zwischen zwei Mol. derselben Art statt.

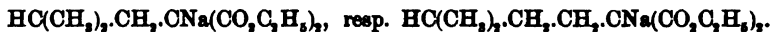
C. Die Verkettung bleibt überhaupt aus.

Einige charakteristische Fälle sind bei I. (C mit C-Verkettung): a. Natriummalonsäureester reagiert mit α -Bromisobuttersäureester hauptsächlich nach Gleichung I. — Natriummethyl-(äthyl-, propyl-, benzyl-)malonsäureester reagiert nach A. Natriumisopropylmalonsäureester reagiert nach C. — Natriumisobutyl- und -isoamylmalonsäureester reagieren vorwiegend nach A.

Die Kollisionen sind am größten bei der Kombination:



geringer bei den Kombinationen:

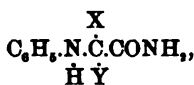


b. Natrium-, resp. Dinatriummalonsäureester reagiert nach B unter Bildung von Acetylentetracarbonsäureester, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O.CO})_2\text{CH} \text{—} \text{CH}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$, oder Dicarbintetracarbonsäureester, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{OCO})_2\text{C} \text{—} \text{C}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$.

Der Acetylenester entsteht hauptsächlich bei Verwendung der Chlorverbb. (Tetrachlorkohlenstoff, Methylchlorformalsäureester etc.), der Dicarbinester dagegen bei Verwendung der Bromprodd.

II. Verkettungen von C mit N. Nach Gleichung IIa reagiert normal Piperidin. Von Benzylanilin, Diphenylamin und Carbazol reagiert das erste, als am günstigsten disponiert, am leichtesten, das letzte am schwierigsten. Gegen Brompropionsäurebromid verhalten sich Diphenylamin und Carbazol gleich.

Anilin- u. p-Toluidin liefern mit Chloracetamid ein Piperazin, mit Brombutter- und -isobuttersäureamid dagegen als Hauptprod. Verbb. vom Typus:

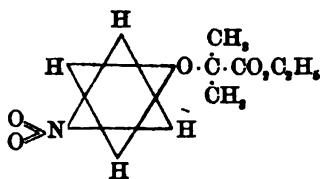
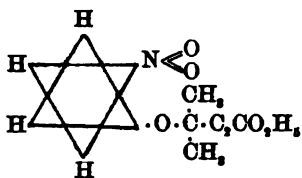


indem die Piperazinbildung an der Kollision der Alkylgruppen scheitert.

III. Verkettungen von C mit O.

o-Nitrophenolnatrium reagiert mit α -Brompropion- und -buttersäureester glatt nach Gleichung III. (s. o.), nicht aber mit α -Bromisobuttersäureester. — p-Nitrophenolnatrium reagiert mit allen drei Estern nach Gleichung III., und ist nur der Verlauf der Rk. zeitlich und quantitativ verschieden.

Die Kollision tritt bei der Orthoverb. namentlich bei Benutzung des Benzolmoleküls von SACHSSE deutlich hervor:



o-Kresol wirkt ebenso normal wie p-Kresol, dagegen verhält sich o-Amidophenol gegen α -Brompropionsäureester anders als gegen α -Bromisobuttersäureester.

Nach vollständiger Aufklärung dieser Prozesse wird sich eine dynamische „Wirkungssamkeitsskala“ der Substitutionsorte und der Natur der o-Substituenten aufstellen lassen, die vermutlich ähnliches ergeben wird, wie es von V. MEYER bei der Veresterung der aromatischen Säuren beobachtet wurde. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 1491—95. 25/6. [11/6.] Riga. Chem. Lab. d. Polytechn.) WACHTER.

A. Besson, Darstellung von Perchloräthyl. Vf. wollte hierbei von dem Chlorid, CCl_4 , ausgehen, das von der Industrie zu billigem Preise geliefert wird. Nach verschiedenen mißglückten Verss. führte folgende Versuchsanordnung zum Ziele. Man läßt durch eine weite Glasröhre, die mit Bimssteinstückchen vollgestopft ist, einen raschen Wasserstoffstrom gehen, der mit CCl_4 beladen ist. Hält man hierbei die Temperatur auf Rotglut, so ist die Rk. ziemlich heftig, bei einer Temperatur unter Rotglut dagegen ziemlich regelmäßsig. Es entweicht HCl , u. man erhält eine braune FL, die wesentlich aus unverändertem CCl_4 besteht, daneben aber auch CHCl_3 , CH_2Cl_2 , C_2Cl_6 und C_2Cl_4 enthält. Durch fraktionierte Dest. kann man C_2Cl_4 isolieren, u. Vf. hat auf diese Weise sehr beträchtliche Mengen dieser Verb. erhalten. Ozon reagiert bei 0° kaum auf C_2Cl_4 , wenn man aber die Temperatur auf 30° erhöht, so bilden sich kleine Mengen des Oxychlorids, COCl_2 , und eine FL, die neben unverändertem C_2Cl_4 Perchloraldehyd, CCl_3COCl , enthält. Beide Substanzen lassen sich wegen ihres naheliegenden K. (120° u. 118°) nicht trennen. Die Anwesenheit des Aldehyds ergibt sich aber aus der Rk. von W. Es entwickelt sich hierbei HCl , u. es bildet sich Trichloressigsäure:



(C. r. 118. 1347—50. [11/6.])

SACHSSE.

Ed. Donath, Über invertierende Wirkungen des Glycerins. Durch Erhitzung mit reinem und noch stärker mit wasserhaltigem Glycerin während $\frac{1}{2}$ Stunde auf 130° werden Rohrzucker, Milchsucker und Maltose invertiert, und zwar Maltose am schwächsten, Rohrzucker am stärksten. Auch Raffinose wird invertiert. Die Inversion wurde durch die Reduktion und durch die Drehung nachgewiesen. Dextrin wird nicht in Dextrose verwandelt. Der Vf. glaubt, daß die Hydrate, die im wasserhaltigen Glycerin enthalten seien, bei der Erhitzung W. abspalten, welches, gleichsam im molekularen status nascens, invertierend wirke. (J. pr. Chem. [2.] 49. 546—48. Brunn. Techn. Hochschule. 6/6.) BODLÄNDER.

Emil Fischer, Zwei neue Hexite u. die Verbindungen der mehrwertigen Alkohole mit dem Bittermandelöle. Vom Hexit sind zur Zeit fünf selbständige stereoisomere Formen bekannt, die beiden optisch entgegengesetzten Mannite, die beiden Sorbite und der Dulcit. Da die Theorie zehn derartige Verbb. voraussehen läßt, so hat sich Vf. bemüht, noch einige Formen zu finden. Das ist zunächst für zwei Verbb. der Dulcitruppe gelungen. Die eine entsteht durch Reduktion der d-Talose und ist somit d-Talit zu nennen, die zweite wird aus dem Dulcit erhalten. Die als Ausgangspunkt für die Darst. des Talits dienende Talonsäure wurde auf die früher beschriebene Weise aus der Galaktensäure durch Umlagerung mit Pyridin gewonnen.

Bei dieser Operation entsteht als Nebenprod. eine geringe Menge einer anderen Säure, $C_6H_5O_4$, die früher der Beobachtung entgangen ist, und die als identisch mit der von HILL und JENNINGS beschriebenen *Oxymethylbrenzschleimsäure* erkannt wurde. Die aus dem Brucinsalze regenerierte Talonsäure verwandelt sich beim Abdampfen ihrer wss. Lag. fast vollständig in das Lakton, aus dem man dann durch Reduktion mit Na-Amalgam den *d-Talit* gewinnt. Derselbe bildet einen farblosen, schwach süß schmeckenden Sirup. Charakteristisch für den Talit ist die Benzalverb., welche die Zus. eines *Tribenzalhexits*, $C_6H_5O_6(CH.C_6H_5)_3$, hat.

Zur Darstellung der zweiten Form wurde der Dulcit mit Bleisuperoxyd u. HCl oxydiert und die hierbei gebildete Ketose alsbald wieder mit Na-Amalgam reduziert. Vf. hält diesen neuen Hexit, der optisch inaktiv ist, wegen der großen Ähnlichkeit der Benzalverb. und wegen der Abstammung vom Dulcit für die racemische Form des Talits und nennt ihn deshalb *i-Talit*.

Benzalverbindungen der mehrwertigen Alkohole. Von MEUNIER wurden vor einigen Jahren Verb. des Bittermandelöles mit Mannit und Sorbit entdeckt (88. 887. 1026; 89. I. 42), die sich leicht in die Alkohole zurückverwandeln lassen u. somit ein vorzügliches Mittel bilden, um jene zu erkennen u. von anderen Produkten zu unterscheiden. Man kennt bis jetzt folgende Verb. mit Bittermandelöl: Tribenzalmannit, Tribenzaltalit, Monobenzal- und Dibenzalsorbit, Dibenzalperseit, Monobenzol- α -glukoheptit, Dibenzalxylit, Dibenzaladonit, wozu noch die nur qualitativ beschriebene Benzalverb. des α -Glukooktits u. ein Monobenzalglycerin kommen. Mit Ausnahme des Monobenzalsorbit und Benzalglycerins entstehen alle diese Prodd. unter gleichen Bedingungen. Um so auffälliger ist, daß ihre Zus. so sehr schwankt, daß z. B. der Mannit drei, der Sorbit zwei und der ihm so nahe verwandte Glukoheptit nur eine Benzalgruppe fixiert. Da endlich Dulcit u. Arabit unter denselben Umständen überhaupt kein kristallisiertes Prod. geben, so konnte man auf den Gedanken kommen, daß die Bildung acetalartiger Prodd. von der Konfiguration des Mol. abhängig sei. Von diesem Gesichtspunkte aus hat sich ergeben, daß alle mehrwertigen Alkohole von dem Glycerin an unter den richtigen Bedingungen durch HCl mit dem Bittermandelöl verkuppelt werden können, aber der Unterschied in der Zus. der Prodd. bleibt bestehen, und dasselbe gilt von der Beständigkeit gegen Säuren. So sind die Monobenzalverb. des Glycerins und Trimethylenglykols schon gegen verd. HCl von Zimmertemperatur empfindlich, während der Tribenzalmannit damit längere Zeit gekocht werden muß, um in seine Komponenten zu zerfallen. Während der fünfwertige Arabit nur eine Monobenzalverbindung liefert, können der vierwertige Erythrit und der Dulcit zwei Benzale aufnehmen. Indes müssen Betrachtungen über den Einfluß der Konfiguration auf die Bildung der Benzalverbindungen verfrüht erscheinen.

Von diesen Benzalverbindungen hat Vf. die folgenden dargestellt: *Monobenzal- α -glukoheptit*, $C_7H_{14}O_7$: $CH.C_6H_5$, *Dibenzaldulcit*, $C_8H_{16}O_8(CH.C_6H_5)_2$, *Monobenzal-arabit*, $C_6H_{10}O_6$: $CH.C_6H_5$, *Dibenzalerythrit*, $C_6H_{10}O_6$: $(CH.C_6H_5)_2$, *Benzalglycerin*, $C_6H_8O_5$: $CH.C_6H_5$, und *Benzaltrimethylenglykol*, $C_6H_8O_5$: $CH.C_6H_5$. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 1524—37. [11/6.] 25/6.)

SACHSSE.

O. Wallach, *Über Oxydationsprodukte des Carvons*. Vor einem Jahre teilte Vf. (93. II. 444) mit, daß bei der Oxydation des Carvons zwei Säuren von den FF. 185°, resp. um 100° u. ein neutraler Körper (F. 129°) resultieren. Neuestens erschien nun eine Arbeit von O. BEST (Seite 25) über einige vom Verfasser schon gefundene Verb. ohne jeden Litteraturhinweis. Die hochschm. Säure $C_9H_{10}O_6$ (F. 192,5°, unter Wasserabgabe, farblos) giebt durch Fällung aus dem Ammoniaksalz sofort ein reines, weißes Silbersalz, $C_9H_{11}O_6Ag$, und liefert bei der Dest. unter vermindertem Druck den neutralen Körper $C_9H_{10}O_4$ (F. 129°). Die früher als gegen 100° schm.

bezeichnete Säure schm. bei 94—95°, ist mit Terpenylsäure isomer und ist eine zwei-basische Säure von der Zus. $C_8H_{12}O_4$ (Krystalle). (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 1495 bis 96. 25/6. [7/7.] Göttingen. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

Julius Schuncke, *Über die Löslichkeit des Äthylxydes in Wasser u. wässeriger Salzsäure*. Die vom Vf. vor 16 Jahren als Tübinger Dissertation veröffentlichten Unters. werden durch LOTHAR MEYER mitgeteilt. Die Löslichkeitsbestimmungen wurden dadurch ausgeführt, daß zu einer gemessenen Menge W. so lange Äther in gemessener Menge zugefügt wurde, bis sich nichts mehr löste. Es löst ein Gramm Wasser bei:

0	10	20	30°
0,124 65	0,9599	0,074 87	0,063 70 g Äther.

Ein Gramm Äther löst bei 10° 0,027 02, bei 20° 0,027 20 g Wasser; die Löslichkeit des Wassers in Äther scheint also wenig von der Temperatur abzuhängen. Ein Gramm einer Lsg. von Chlorwasserstoffgas in reinem Äther enthält bei:

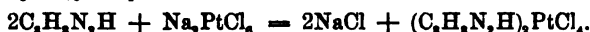
−9,2	+0,4	+14,8	+30°
0,3751	0,354 12	0,2780	0,1947 g HCl.

Die Löslichkeit des Äthers in wss. Salzsäure nimmt mit der Temperatur ab, mit steigendem HCl-Gehalt des Wassers nimmt sie aber schnell zu. Bei 0° löst 1 g W., das versetzt ist mit:

0,4622	0,3559	0,2530	0,1830	0,1440	0,0745	0,0378 g HCl
1,3060	0,9550	0,4863	0,2559	0,1748	0,1324	0,1230 g Äther.

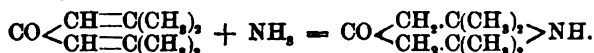
Tabellen über D. von wss. HCl verschiedener Konzentration zwischen −6 und +26° sind der Arbeit beigelegt. (Z. physik. Chem. **14**. 330—45. 15/6.) BODL.

L. Balbiano, *Eine Platinverbindung des Glyoxalins*. Vf. zeigt, daß das Glyoxalin sich gegen Platinverbb. ganz ähnlich verhält, wie Pyrazol (vergl. **93**. I. 254. 935). Behandelt man eine Lsg. von Glyoxalin mit Natriumchloroplatinat, so erhält man die Verb. $(C_2H_2NH)_2PtCl_4$:



Dieselbe Verb. erhält man auch, wenn man das Glyoxalinchloroplatinat, $(C_2H_2N_2HCl)_2PtCl_4$, auf etwa 200° erwärmt. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5.] **3**. I. 433—36. [6/5.].) SACHSSE.

I. Guareschi, *Triacetamin*. Bei Einw. von Ammoniak verwandelt sich Mesityl-oxyd in Diacetamin. In ähnlicher Weise entsteht aus Phoron und Ammoniak *Triacetamin*, und zwar erfolgt die Einwirkung schon in der Kälte. Triacetamin bildet grobe, farblose Krystalle, die bei 34,9° schmilzt. In manchen Lehrbüchern findet sich irrthümlich der F. 39,6° angegeben, der auf wasserhaltiges Triacetamin bezieht. Die Verbindung bildet das *Chloroplatinat*, $(C_6H_7NO)_2H_2PtCl_6$, das auch wasserhaltig mit 3 Mol. H_2O krystallisieren kann. Das *Triacetamin-sulfocyan-platinat*, $(C_6H_7NO)_2H_2Pt(CNS)_6$, ist ein citronengelbes Salz, das man auf Zusatz von K-Sulfocyanplatinat zu einer wässrigen Lsg. von Triacetamin, die mit HCl angesäuert ist, erhält. Das Triacetamin bildet sich aus Phoron und Ammoniak nach folgender Gleichung:

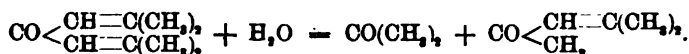


Die oben angeführte Darstellungsmethode des Triacetamins kann verallgemeinert werden, so daß man Alkylderivate erhält. *Methyltriacetamin*, $C_6H_{16}(CH_3)NO$, erhält man aus Phoron und Monomethylamin, dasselbe bildet ein gelbliches, alkal. Öl

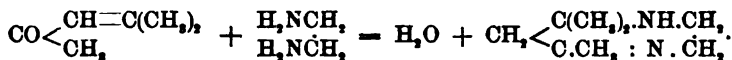
von unangenehmem Geruch. Das Chloroplatinat, Chlorhydrat, Chloraurat, Pikrat u. Sulfoeyanplatinat sind sämtlich krystallinisch. — *Äthyltriacetamin*, durch Einw. von Äthylamin auf Phoron dargestellt, ist ebenfalls ein gelbliches, stark alkalisches Öl, mit dem Vf. mehrere Salze darstellen konnte. — *Allyltriacetamin*, $C_6H_9(C_2H_5)NO$, aus Allylamin u. Phoron erhalten, konnte nicht ganz rein erhalten werden, weil es wieder leicht in Allylamin und Phoron zu zerfallen scheint. Doch erhielt Vf. ein krystallinisches Chloroplatinat. — *Benzyltriacetamin*, $C_6H_9(C_2H_5)NO$, erhält man durch Einw. von Benzylamin auf Phoron, wobei gleichzeitig noch eine andere Base entsteht. Das Benzyltriacetamin ist eine farblose Fl., die nicht zum Krystallisieren zu bringen ist, alkal., in dem Geruch an Triacetamin u. Trimethylamin erinnernd. Vf. beschreibt ebenfalls mehrere Salze; über die oben erwähnte zweite Base wird er bei einer anderen Gelegenheit Mitteilung machen. — Durch Einw. von Äthylendiamin auf Mesityloxyd hoffte Vf., das Amidoäthylidiacetamin zu erhalten. Die Rk. verlief indes in etwas anderer Weise (vergl. die nachstehende Mitteilung). (Atti della R. Accademia delle Scienze di Torino 29. Sep. v. Vf. 1–15.)

SACHSSE.

I. Guareschi, Einwirkung von Äthylendiamin auf Phoron und Mesityloxyd. Man erhält Aceton und eine Base $C_6H_{16}N_2$, die man auch direkt aus dem Mesityloxyd darstellen kann. Diese Rk. kann in folgender Weise erklärt werden: Zunächst entsteht durch Einw. von H_2O auf Phoron Mesityloxyd und Aceton:

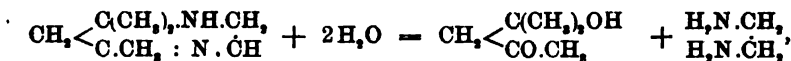


Dann bildet sich aus Mesityloxyd und Äthylendiamin die Base $C_6H_{16}N_2$:

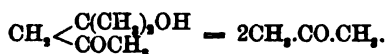


Zur Ausführung der Operation mischt man gepulvertes Phoron mit Äthylendiaminhydrat, das in W. gelöst ist. Die neue Base $C_6H_{16}N_2$, für die Vf. noch keinen Namen vorschlagen will, ist eine ölige Fl. von scharfem Geruch, die nach längerer Zeit über Schwefelsäure zu krystallisieren scheint. Vf. stellte das Chloroplatinat, $C_6H_{16}N_2.H_2PtCl_6$, und das Sulfoeyanplatinat, $C_6H_{16}N_2.H_2Pt(CNS)_6$, dar. Wie schon erwähnt, erhält man dieselbe Base auch durch Einw. von Äthylendiamin auf Mesityloxyd, womit wohl, sowie durch die nachgewiesene Bildung von Aceton, die Berechtigung für die Auffassung der Bildung aus Phoron, wie sie die obigen beiden Gleichungen ausdrücken, gegeben ist.

Die Base $C_6H_{16}N_2$ zerfällt selbst, mit W. destilliert, in Aceton und Äthylendiamin. Diese Rk. läßt sich erklären, wenn man annimmt, daß zunächst sich Mesitylalkohol und Äthylendiamin bildet:



und daß jener in Gegenwart von Äthylendiamin sich in 2 Mol. Aceton zersetzt, in analoger Weise, wie dies neuerdings GÜNZBURG für die Wirkung des konz. Kalis beobachtet hat. Man hätte dann:



(Atti della R. Accademia delle Scienze di Torino 29. Sep. v. Vf. 1–16.) SACHSSE.

Wilhelm Eschweiler, Über einige Acetonitrile. (Zweite Abhandlung). Im Anschlusse an die Verss. über die Einw. des Methylencyanhydrins auf Ammoniak liefs Vf. ersteres auf einige Substitutionsprodd. des letzteren einwirken, und zeigte es sich,

daß die Rk. in derselben Weise verläuft. Es wurden je nach Anordnung des Versuchs die Wasserstoffatome des Ammoniakrestes sämtlich oder zum Teil durch die Acetonitrilgruppe vertreten, und hierbei einige neue Nitrile erhalten. Beim Vermischen molekularer Mengen von Methylaminlösung (33% ig.; wss.) u. Methylencyanhydrin (40% ig) resultieren unter starker Erwärmung das Nitril des Sarkosins, $\text{CH}_3\text{NHCH}_2\text{CN}$, und das Nitril der Methylglykolamidsäure, $\text{CH}_3\text{N}(\text{CH}_2\text{CN})_2$. Das farblose, ölige Nitrilgemisch (K. 35–75° bei 20 mm) wurde mit Barythydrat verseift, Barium mittels Ammoniumcarbonat gefällt und dann mittels Kupferoxyds Sarkosinkupfer, $(\text{CH}_3\text{NHCH}_2\text{COO})_2\text{Cu} + 2\text{H}_2\text{O}$ (rhombische, tiefblaue Krystalle; ROSENGARTEN und STRECKER), und *methylglykolamidsaures Kupfer*, $\text{CH}_3\text{N}(\text{CH}_2\text{CO}_2)_2\text{Cu}$ (hellblaue, viereckige Tafeln), erhalten. Aus letzterem resultiert mittels H_2S die *Methylglykolamidsäure*, $\text{CH}_3\text{N}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})_2$ (F. 226–227°), farblose Säulen aus W.; ll. in W.; fast unl. in A., Ä. — Bei Einw. von 10 Mol. Methylamin (33% ig. Lsg.) auf ein Mol. Methylencyanhydrin entsteht fast nur das Nitril des Sarkosins (wenig gefärbte, dicke, im Vakuum nicht ganz unzersetzt dest. Fl.).

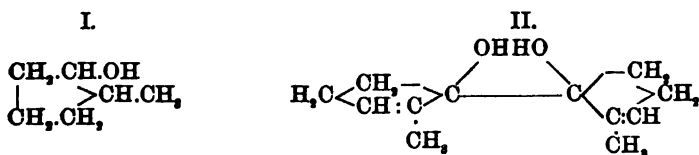
Bei Einw. von Methylamin auf 2 Mol. Methylencyanhydrin entsteht fast ausschließlich das Nitril der *Methylglykolamidsäure*, $\text{CH}_3\text{N}(\text{CH}_2\text{CN})_2$ (K. 145–150° nicht ganz unzersetzt; K. 70° bei 45 mm, farblose, schwach methylaminartig riechende Fl.). Wird letzteres zu kurz mit Barythydrat gekocht, so resultiert nach dem Überführen in das Kupfersalz neben dem methylglykolamidsauren Kupfer das Salz $[\text{CH}_3\text{N}(\text{CH}_2\text{CONH})(\text{CH}_2\text{COO})]_2\text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$ (tiefblaue, rhombische Säulen, wl. in W.), aus welchem das *Methylglykolamidsäuremonamid*, $\text{CH}_3\text{N}(\text{CH}_2\text{CONH})(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})$ (F. 168°, Nadeln aus W. mittels A.; sl. in W.; fast unl. in A., Ä.) gewonnen wird.

Äquivalente Mengen von Methylencyanhydrin u. Dimethylamin geben unter beträchtlicher Erwärmung scheinbar quantitativ ein farbloses, fast geruchloses, flüssiges Nitril (K. 137–138° unzersetzt; mittels Ä. entzogen), welches nach Verseifung mit Barythydrat u. Behandeln mit Kohlensäure direkt *Dimethylglykokoll* (hygroskopische Krystallmasse) ergab. *Kupfersalz* des *Dimethylglykokolls*, $[(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{COO}]_2\text{Cu} + 3\text{H}_2\text{O}$ (tiefblaue, rhombische, luftbeständige Krystalle, sl. in W., l. in A.).

Trimethylamin wirkt auf Methylencyanhydrin, wie erwartet, nicht ein. (LIEBIG'S Ann. 279. 39–44. 14/6. Hannover. Chem. Lab. d. k. techn. Hochschule.) WACHTER.

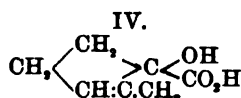
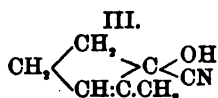
Emilius Looft, *Über das Methylcyclopentenon und einige seiner Derivate; sowie über symmetrisches Cyclopentenon*. Das vom Vf. (93. II. 423) in den rohen Holzölen gefundene α -Methyl- β -ketopentamethylen wird jetzt mit *Methyl-(1)-cyclopenten-(1)-on-(5)* bezeichnet. Dieses Keton verbindet sich mit Natriumdisulfid zu einem in W. ll. Körper, der sich einem sulfosauren Salz sehr ähnlich verhält. Da aber sich aus dieser Verb. das ursprüngliche Keton mittels Säuren, resp. kaust. Alkalien zurückgewinnen läßt, so liegt keine Sulfosäure vor, sondern wie gewöhnlich eine Verb. des Natriumdisulfids mit dem Carbonylkohlenstoffatom, wobei jedoch die benachbarte doppelte Bindung zweier Kohlenstoffatome eine abgeänderte (räumliche) und stärkere Bindung bedingt.

Da wahrscheinlich auch andere ungesättigte Ketone ähnliche sulfosäureartige u. durch konz. Salzsäure wieder spaltbare Verbb. geben, so lassen sich derartige ungesättigte Ketone von allen anderen Verbb., besonders von gesättigten Ketonen leicht trennen.



Die Reduktion des Methylcyclopentenons (äth. Lsg. über W. mittels Na) führte zu dem Alkohol *Methyl-(1)-cyclopentanol-(5)* (I.), $C_6H_{12}O$ (K. 148—149°, wasserklare, leicht bewegliche Fl.; Geruch charakteristisch, an Jodoform erinnernd) und zu dem *Pinakon* (II.), $C_{10}H_{18}O_2$ (K. 330°, dicke, schwach gelbe Fl.), welch' letzteres ein Derivat des ungesättigten Methylcyclopentenols ist.

Durch Behandeln einer wss. Lsg. des Methylcyclopentenons mit KCN u. rauch. Salzsäure entsteht das *Oxynitril* (III.), C_7H_9NO (K. 240° unter schwacher Zers.; K. 213° bei 300 mm, F. 49°, Nadeln, neutral), welches durch rauch. Salzsäure zur *Oxysäure* (IV.), $C_7H_{10}O_3$ (F. 87—88°, farblose Krystalle) verseift wird. Letztere liefert sehr ll. Salze.



Zum Zwecke des Studiums anderer ungesättigter Fünfringe stellte Vf. durch trockene Dest. des Calciumsalzes der Δ^2 -Dihydromuconsäure das symmetrische Cyclopentenon $\begin{array}{c} CH_3CH_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ CH_2CH_2 \end{array} > CO$ dar, welches ein ölförmiges Oxim und Chlorhydrat liefert.

Keton und Oxim addieren energisch Brom. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 1538—42. 25/6. [26/4.] Leipzig. I. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

Emilius Looft, *Neue Holzölbestandteile*. Die Fortsetzung der Unterss. über die Bestandteile der rohen Holzöle (93. II. 423) führte zu folgenden Resultaten: Außer Pyridin wurden durch Ausschütteln mit verd. Schwefelsäure etc. von Pyridinbasen noch β -Methylpyridin, C_6H_7N (K. 140—142°), und Dimethylpyridin, C_8H_9N (K. 155 bis 158°) nachgewiesen. Eine nach Entfernung der Pyridinbasen erhaltene, um 114° sd. Fl. addierte Brom u. reagierte energisch mit Essigsäureanhydrid. Dieselbe ergab nach der Oxydation der beigemengten ungesättigten Verb. (Allylalkohol) mit 4% ig. Lsg. von $KMnO_4$ die Anwesenheit von Butylalkohol (wahrscheinlich Isobutylalkohol), $C_4H_{10}O$ (K. 115°).

Die Fraktion 150—160° wurde nach Entfernung der Pyridinbasen mittels Barytwasser von den organischen Säuren befreit, hierauf aus derselben mittels $NaHSO_4$ das Methylcyclopentenon (siehe vorige Abhandlung) gewonnen, und schliesslich nach Dest. mit Wasserdampf und wiederholtem Behandeln mit $NaHSO_4$ in schneeweissen, schimmernden Blättchen die Disulfitverb. des *Pimelinketons* (*Cyclohexanons*) abgeschieden. Letzteres mittels Na_2CO_3 abgespalten, wurde glatt zu Adipinsäure, $C_6H_{10}O_4$, oxydiert u. zeigte auch sonst alle Eigenschaften des Pimelinketons, $C_8H_{10}O$ (K. 153°, farblose, leicht bewegliche, pfefferminzartig riechende Fl. Molekularbrechungsvermögen 27,58 statt 27,803, berechnet für eine geschlossene, gesättigte Kette).

An höheren Alkoholen und Ketonen scheinen die Holzöle einen Alkohol, $C_8H_{14}O$, und Ketone von KK. 160—175° zu enthalten, worüber weitere Unterss. angestellt werden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 1542—46. 25/6. [26/4.] Leipsig. I. Chem. Univ.-Labor.) WACHTER.

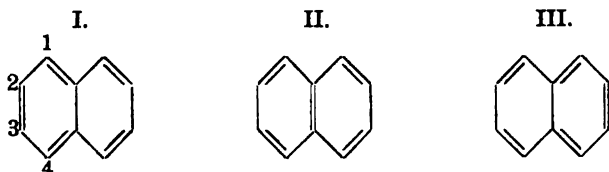
W. Marckwald, *Über die Konstitution der Ringsysteme*. (2. Abhandlung.) Die Unters. der Frage, ob sich Parabindeungen im Benzol und seinen Derivaten nachweisen lassen, führte nach Vf. (93. II. 33) zu einem negativen Resultate. Zu der Kritik von CLAUS (94. I. 202) bemerkt zunächst Vf., dass wohl auf die Oxydation der $\Delta^{2,4}$ -Dihydrophthalsäure und auf die Entstehung der $\Delta^{2,5}$ -Dihydrophthalsäure bei der Reduktion der Terephthalsäure Rücksicht genommen wurde. In der Phthalsäure und Terephthalsäure sind die Carboxylgruppen nicht gleich fest gebunden, und hinsichtlich des letzteren Falles finden sich auch bei aliphatischen Verbb. ganz analoge Umlagerungen von Bindungen.

1. Als empirische Gesetze ergaben sich aus den Unterss. des Vf.: 1. Amidonaphtaline und Amidochinoline, bei denen die Amidogruppe die Stellung 2 oder 3 einnimmt und die Stellung 1, resp. 4 durch einen nicht leicht abspaltbaren Substituenten besetzt ist, sind im Gegensatz zu allen übrigen im Benzolringe amidierten Naphtalin- u. Chinolinderivaten nicht befähigt, nach der SKRAUP'schen oder DÖBNER-MILLER'schen Rk. einen Pyridinring anzulagern, so daß Chinolinderivate von anthracenartiger Struktur mittels der genannten Rkk. nicht gewonnen werden können.

2. $\beta_1\beta_2$ -Naphtochinon u. dessen Derivate werden durch die sonst glatt u. leicht zu Chinonen oder deren Derivaten führenden Rkk. nicht gebildet.

Diese Gesetze finden in der Annahme abwechselnder einfacher und doppelter Bindungen in den betr. Ringsystemen ihre einfache Erklärung und lassen sich nicht mit der Annahme zentraler Bindungen vereinbaren.

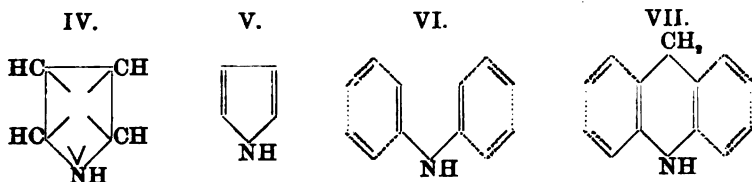
Nimmt man für das Benzol die KEKULÉ'sche Oscillationstheorie an, so ergeben sich für mehrgliedrige Ringsysteme zwei Möglichkeiten: Die Oscillation wird auch in diesen Systemen erhalten oder die Kohlenstoffbindungen sind festgelegt. Für das Naphtalin ergeben sich z. B. im ersten Falle drei Bilder:



im letzteren Falle nur die ERLÉNMEYER-GRÄBE'sche Formel (II.). Von diesen Formeln enthält nur die mittlere (II.) zwei Benzolringe, wenn man darunter sechsgliedrige Ringe mit je drei einfachen und doppelten, mit einander abwechselnden Bindungen versteht. Die große Neigung, solche echte Benzolringe zu bilden, könnte die Ursache sein, weshalb sämtliche Bindungen in den mehrgliedrigen Ringsystemen festgelegt sind.

Vf. faßt die Ergebnisse seiner früheren Unterss. in zwei Sätzen zusammen: 1. Die Existenz von Parabindungen im Benzol ist bisher nicht nur in keinem Falle nachgewiesen, sondern im Gegenteil zeigt sich ein Widerstand gegen die Bildung von Parabindungen in Benzolderivaten. — 2. Die KEKULÉ'sche Benzolhypothese in Verb. mit der Annahme, daß in den mehrfachen Ringsystemen die Oscillation aufgehoben ist, läßt sich allein mit den vom Vf. aufgestellten Gesetzen vereinbaren und steht mit keiner bisher gefundenen Thatsache im Widerspruch.

Die vom Vf. verteidigten Formeln erklären auch die von EUG. BAMBERGER aufgefundenen Gesetze über die Eigenschaften partiell hydrierter Ringsysteme.

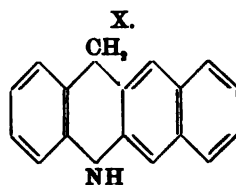
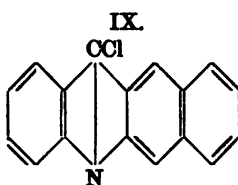
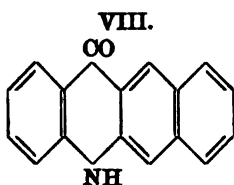


Das eigenartige Verhalten des Pyrrols und Indols erklärt BAMBERGER durch die Annahme fünfwertigen Stickstoffes im Pyrrolringe (IV.). Es ist aber nach Vf. eine solche Erklärung der geringen Basizität des Pyrrols überflüssig. Einerseits ist Pyrrol in der üblichen Formulierung (V.) mit den äußerst schwachen Basen Diphenylamin (VI.) und Dihydroakridin (VII.) vergleichbar, und andererseits erklärt diese Formel (V.) an sich ausreichend den schwach basischen Charakter der Verb.; es ist nämlich

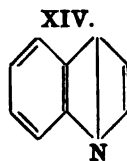
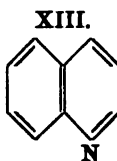
dem Komplex $-\text{CH}=\text{CH}-$ im Vergleich zu dem Radikal $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ein acidifizierender Charakter eigen (OSTWALD). Mit der zentrischen Formel für das Pyrrol fällt auch die BAMBERGER'sche Hypothese für die übrigen fünfgliedrigen Ringssysteme wie Thiophen, Furan etc.

Vf. bespricht dann die Untersuchung von M. SCHÖPFF (94. I. 38) über das Phenonaphtakridon (VIII.).

Das durch Kondensation der $\beta_1\beta_2$ -Anilidonaphtoesäure erhaltene Phenonaphtakridon giebt mit Phosphorchlorid das *ms*-Chlorphenonaphtakridin (IX.), das erste Chinolinderivat, in welchem der Pyridinring an die $\beta_1\beta_2$ -Stellung des Naphtalins angelagert ist. Diese Verb. enthält nach Vf. nur eine doppelte Bindung, wodurch sich ihr von den anderen bekannten Pyridinderivaten abweichendes Verhalten erklärt. Der Körper wird schon beim Kochen mit A. in das zugehörige Akridon zurückverwandelt, während z. B. die γ -Chlorpyridine erst beim Erhitzen mit Alkalien auf sehr hohe Temperaturen ihr Halogen austauschen. Bei der Dest. über Zinkstaub liefert das Phenonaphtakridon das Dihydrophenonaphtakridin (X.) und weicht demnach von dem Verhalten des Akridons völlig ab. Ein solch' abweichendes Verhalten ließe sich bei Annahme zentrischer Bindungen nicht einsehen.



Für den Pyridinring kommen nach Ausschluss der zentrischen Formeln noch die beiden Formeln XI. u. XII. in Betracht, welchen für das Chinolin die KÖRNER'sche Formel XIII. und die RIEDEL'sche Formel XIV. entsprechen.

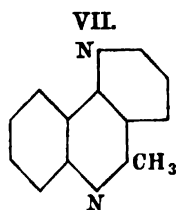
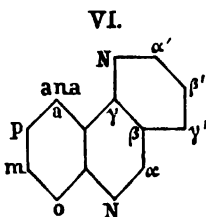
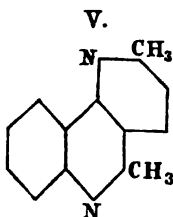


Nach der KÖRNER'schen Formel sollten γ -Oxychinoline zur Azofarbstoffbildung befähigt sein, während sich nach der RIEDEL'schen Formel die α -Oxychinoline mit Diazoverbb. kombinieren lassen müßten. Nach CONRAD und LIMPACH (88. 1064) ist dieses bei dem γ -Oxychinaldin der Fall, nicht aber nach den Vers. des Vfs. bei dem α -Oxylepidin, resp. dessen Muttersubstanz, dem Carbostyril.

Ferner spricht für die KÖRNER'sche Formel, daß nicht das α -Amidolepidin, wohl aber das γ -Amidochinaldin mittels der SKRAUP'schen u. DÖBNER-MILLER'schen Rk. zur Pyridinanlagerung fähig ist. Bei Amidopyridinen, sowohl bei α -, wie bei γ -Verbb., versagt die SKRAUP'sche und DÖBNER-MILLER'sche Rk. Verbb.: 1. α -Amidolepidin, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2$ (K. 320°; J. EPHRAIM, 93. II. 820). — 2. γ -Amidochinaldin, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2$ (F. 162–163°, K. 333°, ll. in A., Ä., h. Bzl.; wenig löslich in k. Bzl.), von J. EPHRAIM schon dargestellt, aber zum Teil abweichend beschrieben, giebt u. a. das Platindoppelsalz, $(\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2)_2\text{H}_2\text{PtCl}_6$ (F. 223° unter Zers., orangefarbener, krystallin. Nd.); das Pikrat, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_9$ (F. 197–199°, gelbe Kryställchen aus h. A.). — 3. α -Methyl- γ -chinochinolin (XV.), $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{N}_2$ (F. 206°; K. über 360°, gelbliche Kryställchen aus h. Bzl.; ll. in A.), erhalten durch Kochen (4–5 Stunden) von γ -Amidochinaldin mit Nitrobenzol oder Nitrophenol, Schwefelsäure und Glycerin, giebt

u. a. das *Platindoppelsalz*, $(C_{11}H_{10}N_2)_2H_2PtCl_6$ (bräunt sich bei 250° , gelbe, wenig l. Kryställchen).

Für die Bezeichnung der Substituenten der Chinochinoline schlägt Verfasser das Schema XVI. vor. Chinochinoline nennt Vf. die aus den im Pyridinringe amidierten Chinolinen durch Anlagerung eines zweiten Pyridinringes entstehenden Derivate. — 4. *$\alpha\alpha'$ -Dimethyl- γ -chinochinolin* (XVII.), $C_{14}H_{12}N_2$ (F. 104° ; K. über 360° , gelbliche, mikr. Blättchen aus h. Lg.; lange Nadeln aus verd. A.), erhalten aus γ -Amidochinaldin, Paraldehyd und konz. Salzsäure durch Digerieren (3–4 Stunden, Wasserbad), giebt u. a. das *Platindoppelsalz*, $(C_{14}H_{11}N_2)_2H_2PtCl_6$ (Z. über 200° , orangefarbene Nadeln, das *Pikrat*, $C_{14}H_{11}N_2 \cdot C_6H_5N_3$ (Zers. gegen 225° unter vorherigem Sintern; gelbe Nadelchen, wenig l.).



(LIEB. Ann. 279. 1–23. 14/6. Berlin. II. Chem. Univ.-Lab.)

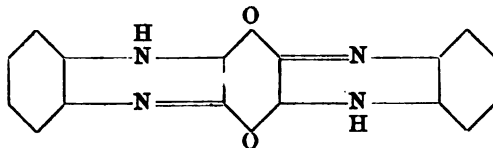
WACHTER.

Ad. Claus, *Über die Konstitution des Benzols*. Die von BRÜHL (94. I. 1025) gegen die Diagonalformel des Vfs. erhobenen Einwände treffen den Kern der Frage deshalb nicht, weil BRÜHL irrtümlich annimmt, daß die neun Bindungen der Diagonalformel alle gleichwertig sind, während nach den vom Vf. schon 1882 gemachten Ausführungen die sechs peripheren Bindungen ganz verschieden sind von den drei zentralen Bindungen. Alles, was sich an physikalischen Gründen für die KEKULÉ'sche Benzolformel geltend machen läßt, läßt sich mindestens eben so gut zu Gunsten der richtig verstandenen Diagonalformel anführen. Auch die von BRÜHL über die Konstitution von Phenanthren und Anthracen ausgesprochenen Ansichten unterzieht der Vf. einer Kritik. (J. pr. Chem. [2.] 49. 505–24. Freiburg i. B. 6/6.) BODLÄNDER.

W. Vaubel, *Über das Verhalten einiger Benzolderivate gegen naszierendes Brom*. III. (Forta. von 93. II. 430. 917.) Die Azogruppe übt keinen orientierenden Einfluß auf die Bromierung aus, vermutlich weil der Einfluß der Amidwasserstoffatome durch deren Substitution durch die Gruppe :NR aufgehoben ist. Hydrazobenzol giebt infolge Umlagerung Tetrabrombenzidin. Diazobenzolchlorid und Diazobenzolsulfosäure nehmen kein Brom in den Benzolkern auf. Phenylhydrazin nimmt leicht ein Atom in p-Stellung zur Amidogruppe auf. Daß ein Mono- und nicht ein Dibromderivat entsteht, erklärt der Vf. durch eine Annäherung zwischen dem in p-Stellung eingetretenen ersten Bromatom und der Amidogruppe, wodurch „beide o-Kohlenstoffatome verdeckt werden“. Acetylphenylhydrazin bildet mit Brom das Dibromid $N_2H_4 : Br : Br$ 1 : 2 : 4; auch diese Thatsache sucht der Vf. durch räumliche Anschauungen zu deuten. Die Nitrogruppe hat nur einen geringen Einfluß auf die Bromanziehung durch die Amidogruppe. Die Azogruppe beeinflusst die Anziehung der Amidogruppe im Amidoazobenzol nicht, wohl aber in dessen Mono- u. Disulfosäuren. (J. pr. Chem. [2.] 49. 540–45. 6/6.) BODLÄNDER.

James Leicester, *Die Einwirkung von Chinonen auf m-Nitranilin und Nitro-p-toluidin*. In Fortführung der vom Vf. (90. II. 654) im Laborat. von O. FISCHER begonnenen Unterss. wurden mehrere Chinonphenazine und Chinonfluorindine dar-

gestellt. Bei Erhitzung einer Lsg. von Chinon und m-Nitranilin in Eisessig wurden *Chinon-m-nitranilid*, F. 135°, u. *Chinondi-m-nitranilid*, F. 295°, dargestellt, letzteres giebt bei der Rk. mit Schwefelammonium das *Chinon-m-homofluorindin*:



ein braunschwarzes, über 360° schm. Pulver. *Chinon-p-nitrotoluid* ist ein bläulich-schwarzes Pulver und giebt mit Schwefelammonium eine sich bei 300° zersetzende Substanz. *Chinondi-p-toluid* giebt ein bei 320° schmelzendes Reduktionsprodukt, dessen Lsgg. grüne Fluoreszenz haben. *Thymochindi-o-nitranilid*, aus Thymochinon und o-Nitranilin, schmilzt bei 125° und bildet ein bei 320° schmelzendes *Phenazin*, $C_6O_2(C_6H_7)(CH_3) < \underset{N}{N} > C_6H_4$. *Thymochindi-p-nitrotoluid* bildet gelbrote Tafeln vom F. 112°, *Thymochin-o-methylphenazin*, $C_6O_2(C_6H_7)(CH_3) < \underset{N}{N} > C_6H_4CH_3$, ist ein grau-weißes, krystallinisches Pulver, welches bei 325° sublimiert. (Chem. News 69. 291. 22/6.)

BODLÄNDER.

A. Béhal und E. Choay, *Zusammensetzung des Buchenholz- und Eichenholzkreosots*. Qualitativ sind beide Kreosote identisch, beide sind sehr komplexe Gemische, aus denen sich isolieren liefs: Phenol, o-Kresol, m-Kresol, p-Kresol, o-Äthylphenol, m-Xylenol 1.3.4, m-Xylenol 1.3.5, Guajakol, Kreosol und Äthylguajakol. Außerdem enthält das Kreosot eine kleine Menge schwefelhaltiger Körper, wahrscheinlich Thiophenole, und einen Körper, aus dem durch Luft und Ammoniak eine Substanz entsteht, die sich dann intensiv blau in Alkalien löst. (C. r. 118. 1339 bis 1342. [11/6.*])

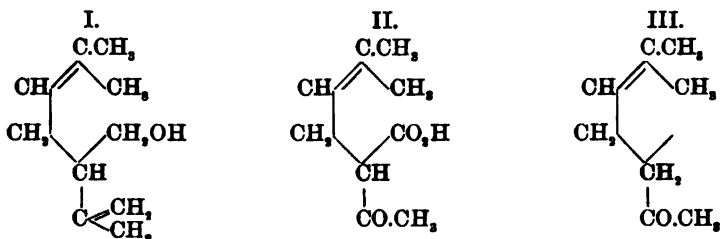
SACHSSE.

Ph. Barbier und L. Bouveault, *Konstitution des Licareols* (vgl. 93. II. 58). Bringt man reines, bei 198° sd. Licareol nach und nach mit Chromsäuregemisch zusammen, das pro Molekül Alkohol O_2 entwickeln kann, so tritt eine lebhafte Rk. ein, bei der folgende Substanzen gewonnen werden: 1. *Dimethylketon*, $C_4H_{10}O$. 2. *Licareal* oder *Licarhodal*, K. 111—112° unter 13 mm Druck. 3. Ein *Methylheptenon*, $C_8H_{14}O$. Ein Gemisch von *Ameisensäure* und *Essigsäure*. 5. Eine *Methylheptenoncarbonsäure*, $C_8H_{11}OCO_2H$. Bei tiefer greifender Oxydation, d. h. bei Anwendung eines Chromsäuregemisches, das auf 1 Mol. Alkohol O_{10} entwickeln kann, wurde 1. die Bildung eines Gemisches von Ameisensäure und Essigsäure, ohne andere höhere Fettsäuren, 2. die Bildung von *Terebinsäure* beobachtet.

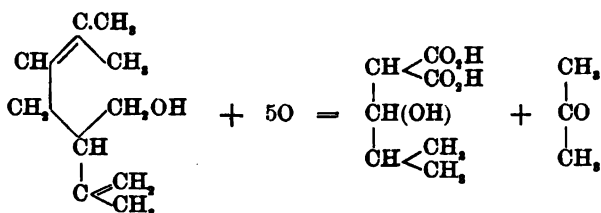
Der *Licareal* oder *Licarhodal*, der bei der gemäßigten Oxydation des Licareols entsteht, enthält immer etwas Licareol, von dem er nicht getrennt werden kann. Vf. konnten denselben in ein Oxim, $C_{10}H_{17}NO$, K. 145° unter 12 mm Druck, und endlich in ein Nitril, K. 110—111° unter 13 mm Druck, umwandeln. Der *Licareal* verbindet sich mit p-Amidophenol zu der krystallisierten Verb. $C_{10}H_{14}N-C_6H_4OH$, F. 123.5°, die entsprechende Verb. des Limonals (*Citral*) schm. bei 116°. Erhitet man *Licareal* 12 Stunden lang mit krystallisierender Essigsäure zum Sieden, so erhält man p-Cymol, das Vf. dann in p-Oxyisopropylbenzoesäure, F. 159°, umwandeln.

Das *Methylheptenon*, $C_8H_{14}O$, das bei der Oxydation des Licareols entsteht, sd. unter gewöhnlichem Drucke bei 170° u. liefs sich in das Oxim $C_8H_{11}NO$ verwandeln, eine ölige Fl., K. 113° unter 12 mm Druck. Nach allen seinen Eigenschaften ist das Methylheptenon mit dem natürlichen Methylheptenon identisch, das nach den Vf. (94. I. 1080) die Formel $CH_3.CO.CH_2.CH_2.CH : C(CH_3)_2$ hat. Die *Methyl-*

heptenoncarbonsäure ist eine schwach gelblich gefärbte, klebrige Fl., ll. in A. und Ä., wl. in W. Die *Terebinsäure* wurde endlich durch ihren F. 174° u. durch die Analyse des Ba-Diaterebinats charakterisiert. Die Bildung der Terebinsäure aus dem Licareol hat die Vff. bestimmt, die ursprünglich angenommene Formel für das Licareol zu modifizieren und dafür die Formel I. anzunehmen, welche die eines aktiven Alkohols ist. Die Oxydation wandelt den Alkohol in Methylheptenoncarbonsäure, II., u. dann in Methylheptenon, III., um:



Die Bildung der Terebinsäure und des Acetons beruht auf einem anderen Oxydationsvorgang, der durch folgendes Schema dargestellt werden kann, in dem auf der rechten Seite der Gleichung Diaterebinsäure und Aceton auftreten:



Licareol und Lemonol (Geraniol) geben fast dieselben Oxydationsprodukte, und es wäre rationell, ihnen dieselben Konstitutionsformeln beizulegen. Die Gründe, die die Vff. dennoch bestimmen, zwei verschiedene Formeln anzunehmen, sind folgende: Die von beiden Alkoholen abstammenden Aldehyde scheinen verschieden, wofür der Unterschied im F. ihrer Verbb. mit p-Amidophenol spricht. Licareol ist aktiv, während Lemonol (Geraniol) inaktiv ist. Die Formel des Licareols muß also ein asymmetrisches C-Atom enthalten. (C. r. 118. 1208—11. [28/5.*]) SACHSSE.

Pietro Biginelli, m-Oxyacetophenon. Zur Darst. ging Vf. vom m-Nitroacetophenon aus, das schon von GEVEKOH durch Zers. des m-Nitrobenzoylessigsäureäthers erhalten wurde. Durch Reduktion wurde aus dem Nitroacetophenon dann das m-Amidoacetophenon dargestellt und dieses durch Behandlung mit K-Nitrit in das m-Oxyacetophenon umgewandelt. Behandelt man das m-Oxyacetophenon mit Na-Amalgam, so erhält man den Oxyphenyläthylalkohol, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{OC}_2\text{H}_5$. (Gaz. chim. ital. 24. 437—44. 31/5. Rom.) SACHSSE.

L. Simon, Einwirkung primärer aromatischer Basen auf dissymmetrische Ketonverbindungen. Läßt man Pyruvinsäure, $\text{CH}_3\text{CO.COOH}$, auf eine primäre aromatische Base in äther. Lag. einwirken, so bildet sich kein Salz oder höchstens nur vorübergehend, sondern man kann drei Typen von Verbb. in sehr verschiedenen Verhältnissen isolieren. Anilin, o- oder p-Toluidin können z. B. mit Pyruvinsäure in der Kälte geben: 1. *Anilpyruvinsäure*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 = \text{CH}_3\text{C}(\text{NC}_6\text{H}_5)\text{COOH}$, eine sehr unbeständige Verb., die bei 128° unter Zers. schm. und überhaupt sehr zersetzbar ist. 2. *Anilwiltonsäure*, $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{NO}_2 = \text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_2)\text{CO}_2\text{H}$, beständiger als die vorige Verb.,

in schönen gelben Krystallen krystallisierend. Bei 246° schm. die Verb., verliert CO, und giebt Methylchinolin. 3. Endlich entsteht mit Anilin ein dritter Körper, dem man nach den Analysen vorläufig die Formel $C_{11}H_{11}NO$, geben kann. Diese Verb. ist besonders beständig, sie schm. bei 188° u. erstarrt bei der Abkühlung wieder zu schönen, spitzen Krystallen, die im polarisierten Lichte die schönsten Färbungen annehmen. Sie kann selbst destillieren.

Läßt man eine primäre aromatische Base auf einen Ester der Pyruvinsäure, $CH_3.CO.COOR$ einwirken, so bilden sich bei Anwendung von Anilin Verb. von der Formel $C_6H_5O(NC_6H_5)_2.CO_2R$, deren Bildung nach $2(CH_3.CO.CO_2R + 2C_6H_5.NH_2 = C_6H_5O(NC_6H_5)_2.CO_2R + 2H_2O + R(OH)$ erfolgt. Wenn man Phenylglyoxylsäure, $C_6H_5.CO.CO_2H$, auf Anilin in äther. Lösung wirken läßt, so bildet sich nur Anilin-phenylglyoxylat. Die Säure verhält sich also nicht wie die Pyruvinsäure, und die Umwandlung des Anilinsalzes in eine Anilsäure mit Austritt von H_2O findet in der Kälte nicht statt. Dagegen scheint in der Wärme diese Umwandlung einzutreten. (C. r. 118. 1342—45. [11/6.*])

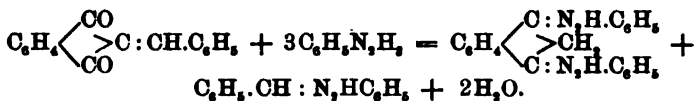
SACHSSE.

Eug. Bamberger, *Über das Phenylhydroxylamin*. (Zweite Mitteilung: Über alkylierte Hydroxylamine, vergl. Seite 24). 10 g Nitrobenzol mit 500 g siedendem Wasser übergossen, auf einmal mit 75 g Zinkstaub versetzt, werden $\frac{1}{4}$ Stdn. im Sd. erhalten. Die sd. Lsg. wird filtriert, abgekühlt, mit NaCl gesättigt und ausgeäthert. Die äther. Lsg., scharf mit Chlorcalcium getrocknet, hinterläßt bis zu 57%, *Phenylhydroxylamin*, F. 80,5—81°. Nebenbei entstehen Nitrosobenzol, Anilin, Azoxybenzol u. Azobenzol. Das Phenylhydroxylamin ist wl. in Lg. u. hält sich trocken wochenlang, es wird schon durch den Luftsauerstoff in wss. Lsg. zu Azoxybenzol oxydiert und spaltet sich auf dem Wasserbade in W. und Azobenzol. Durch sd. W. wird es in komplizierter Weise zers., durch Alkalien wird zuerst Nitrobenzol ausgeschieden, welches nach einigen Tagen verschwindet und Krystallen von Azoxybenzol Platz macht. Das Phenylhydroxylamin bildet sowohl mit Säuren, als auch mit Alkalien Salze; die Alkalisalze zers. sich rasch. Mineralsäuren lagern in der Kälte das Phenylhydroxylamin in p-Amidophenol um, nebenbei entsteht Azoxybenzol, in der Wärme entsteht neben dem Phenol ein grünblauer Farbstoff. Durch berechnete Mengen von HCl und Natriumnitrit wird das Phenylhydroxylamin in sein Nitrosamin, $C_6H_5.N \begin{smallmatrix} NO \\ OH \end{smallmatrix}$, F. 58,5—59°, verwandelt, welches sich leicht selbst zers. und durch sd. W. in Nitrosobenzol übergeführt wird. Das Kaliumsalz des Nitrosamins explodiert beim Erhitzen. 90% Nitrosobenzol erhält man, wenn man 4 g Phenylhydroxylamin in eiskalter 6%ig. H_2SO_4 gelöst, mit 4,69 g Kaliumdichromat in 300 g Wasser unter Kühlung versetzt. Mit Benzaldehyd reagiert Phenylhydroxylamin nach der Gleichung:



unter Bildung einer Benzylidenverb., F. 108,5—109°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 1548—57. 25/6. [14/6.] Zürich. Chem.-analyt. Lab. eidgen. Polytechn.) FROMM.

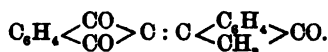
Wilhelm Wislicenus, *Über die Einwirkung von Phenylhydrazin auf Benzal-malonsäureester*. Vf. und F. REITZENSTEIN (94. I. 36) hatten nachgewiesen, daß das Kondensationsprod. von Benzaldehyd und Diketohydrinden von Phenylhydrazin gespalten wird, indem die Hydrazone der beiden Komponenten resultieren. Bei Phenylhydrazinüberschuß ergibt sich folgende Gleichung:



Nach KNORR u. BLANK sind Körper mit der Atomgruppe . . . $CO.C \equiv CH$ ge-

neigt, sich mit Phenylhydrazin zu Pyrazolderivaten zu kondensieren; diese Synthese wird aber durch die spaltende Wirkung des Phenylhydrazins etwas beeinträchtigt werden.

Dem Benzylidendiketohydrinden analog wird das Anhydrobisdiketohydrinden, ein Kondensationsprod. des Diketohydrindens, durch Phenylhydrazin glatt gespalten, weshalb demselben auch eine analoge Konstitution zuzuschreiben ist:



Vf. konstatierte die Rk. noch an dem Benzalmalonsäureester, welcher durch Phenylhydrazin fast glatt in Benzylidenphenylhydrazon, $C_{13}H_{11}N$, (F. 157—158°, Krystalle; am Lichte hellrot werdend, mit konz. H_2SO_4 und $FeCl_3$ tief blaugrün) und Malonsäureester zerlegt wird:



Der Dicarbintetracarbonsäureester, $(C_6H_5OCO)_2C : C(CO, C_6H_5)_2$, wird durch Phenylhydrazin nicht gespalten. Beim Erwärmen mit Phenylhydrazin u. A. scheint bei letzterem Ester eine Addition von Phenylhydrazin stattzufinden, während beim Erhitzen mit reinem überschüssigen Phenylhydrazin teils Bildung des Hydrazids (RUHEMANN, 93. II. 1002), teils Reduktion zu Acetylentetracarbonsäureester eintritt. (LIEBIG'S ANN. 279. 23—26. 14/6. [30/3.] Würzburg. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

Th. Vahle, Über einige Derivate des α -Diphenylsemicarbazides und des α -Diphenylsulfosemicarbazides. Als α -Semicarbazide bezeichnet Vf. isomere Verb. der

Konstitution $S \equiv C \begin{array}{c} \text{NHC}_6H_5 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \cdot C_6H_5 \cdot NH_2 \end{array}$, entsprechend dem Schema $H_2 \overset{\alpha}{N} : \overset{\beta}{N} \cdot H \cdot C_6H_5$. Beim Erhitzen von Benzylidenphenylhydrazon und Phenylsenföl auf 175—180° entsteht

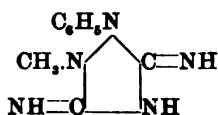
Benzylidenhydrazondiphenylsulfosemicarbazid, $OS \begin{array}{c} \text{NHC}_6H_5 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \cdot C_6H_5 \cdot N : CH \cdot C_6H_5 \end{array}$, F. 182°, analog entsteht das Acetonderivat des α -Diphenylsulfosemicarbazids, F. 160°. Ähnlich wie die Hydrazone der Aldehyde und Ketone reagieren die Hydrazide einbasischer Säuren mit Phenylsenföl und auch mit Phenylisocyanat. Vf. glaubt, daß auch bei dieser Rk. α -Semicarbazide entstehen, doch ist die Möglichkeit der Bildung von β -Semicarbaziden nicht ausgeschlossen. Das so dargestellte Acetyl- α -diphenylsemicarbazid schm. bei 175—176°; durch Acetylierung des Diphenylsemicarbazids erhält man ein isomeres Prod., F. 183°. Das Acetyl- α -diphenylsulfosemicarbazid schm. bei 131—132°, das Formyl- α -diphenylsemicarbazid bei 171—172°, die entsprechende Sulfoverb. bei 128—129°, die Butyrylverb. schm. bei 155° und ihre Sulfoverb. bei 117 bis 118°, die Benzoylverb. schm. bei 156°. Aus Phenylacetylphenylhydrazid, F. 173 bis 174°, erhält Vf. ein α -Semicarbazid, F. 144°, und ein α -Sulfosemicarbazid, F. 125 bis 126°, aus Zimmtsäurephenylhydrazin ein α -Semicarbazid, F. 218—219°, und aus Acetylbenzylphenylhydrazin ein α -Semicarbazid, F. 145°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 1513—19. 25/6. [16/5.] Rostock. Chem. Univ.-Inst.) FROMM.

Guido Pellizzari, Guanazol. Vf. beschreibt einige weitere Derivate dieser Verb. (vgl. 91. II. 157). p-Tolylguanazol. Äquimolekulare Mengen von p-Tolylhydrazinchlorhydrat und Dicyandiamid werden zusammengesmolzen, bis die Ammoniakentwicklung aufhört. Das p-Tolylguanazol ist in W. u. A. II. und bildet mit Säuren Salze, aus denen es durch Kali wieder abgeschieden wird. p-Tolylguanazolchlorhydrat, $C_7H_7N_5 \cdot C_6H_4 \cdot HCl$, bildet weiße Nadeln, die bei 256° schm. p-Tolylguanazolchloroplatinat, $(C_7H_7N_5 \cdot HCl)_2PtCl_4$, gelbe glänzende Nadelchen, die bei 93° schm. p-Tolylguanazolnitrat, $C_7H_7N_5 \cdot HNO_3$, zu Warzen vereinigte kleine



Krystallnadeln, F. 155°. *p*-Tolylguanazoldipikrat, $C_8H_{11}N_5 \cdot C_6H_5N_2O_7$, fällt als krystallinisches, gelbes Pulver, wenn man zu der wss. Lsg. der Base oder eines ihrer Salze Pikrinsäure zusetzt. F. 218°.

o-Tolylguanazol. Die Rk. zwischen dem *o*-Tolylhydrazinchlorhydrat u. dem Dicyandiamid verläuft in ähnlicher Weise wie bei der Darst. des *p*-Tolylguanazols. Die *o*-Verb. bildet ziemlich dicke Krystalle, die bei 159° schm. Vf. hat folgende Salze dargestellt: *Chlorhydrat*, $C_8H_9N_5 \cdot C_6H_5 \cdot HCl$, harte, farblose Krystalle, die bei 202° schm. *Nitrat*, $C_8H_{11}N_5 \cdot HNO_3$, prismatische, schöne Krystalle, F. 226°, *Pikrat*, $C_8H_{11}N_5 \cdot C_6H_5N_2O_7$, kleine Krystalle, die bei 212° schm. — β -Naphthylguanazol wird durch Schmelzung von β -Naphthylhydrazinchlorhydrat mit Dicyandiamid erhalten u. bildet glänzende Blättchen, die bei 199° schmelzen. Von den Salzen beschreibt Vf. β -Naphthylguanazolchlorhydrat, $C_{10}H_9N_5 \cdot C_6H_5 \cdot HCl \cdot 3H_2O$, weisse Nadelchen, die bei 255° schm., und das *Chloroplatinat*, $(C_{10}H_{11}N_5 \cdot HCl)_2PtCl_4$, hellgelbe kleine Krystalle, nur wenig in W. l.



Phenylmethylguanazol. Äquimolekulare Mengen von Hydrazomethylphenylchlorhydrat und Dicyandiamid werden zusammengeschmolzen. Die Verb. bildet kleine, weisse Krystalle, die bei 208° schm. Die Rk. wird ausgedrückt durch die folgende Gleichung:



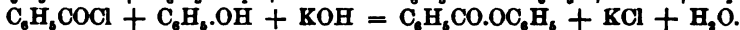
Das *Phenylmethylguanazolchlorhydrat*, $C_6H_5(CH_2)_2N_5 \cdot C_6H_5 \cdot HCl$, bildet durchsichtige prismatische Krystalle, die bei dem Erhitzen bis auf 275° noch nicht schm., in W. ll. *Chloroplatinat*, $(C_6H_{11}N_5 \cdot HCl)_2PtCl_4$, wird in kleinen gelben Nadelchen erhalten. *Nitrat*, $C_6H_{11}N_5 \cdot HNO_3$, bildet grofse, gelbliche Krystalle, die unter Zers. bei 245° schm. (L'Orosi 17. 145—55. Mai.)

SACHSSE.

G. Tassinari, *Diacetanilide* (Fortsetzung von 94. I. 735). Vf. beschreibt noch einige Eigenschaften der Diacetanilide, ausserdem hat derselbe noch ein *p*-Chlordiacetanilid, $C_6H_4ClN(C_2H_5O)_2$, und ein *m*-Nitrodiacetanilid, $C_6H_4NO_2 \cdot N(C_2H_5O)_2$, dargestellt u. macht einige Bemerkungen über das *Acetylozanilid* u. das *Acetylozatoluid*. (Gaz. chim. ital. 24. 444—49. 31/5. Mantua.)

SACHSSE.

L. Edeleanu u. A. Zaharia, *Einige Derivate der Zimmtsäure*. SCHOTTEN und BAUMANN fanden, dafs die Chloride organischer Säuren mit Phenolen (besonders in alkal. Lsgg.) substituierte Amide und Phenoläther liefern:



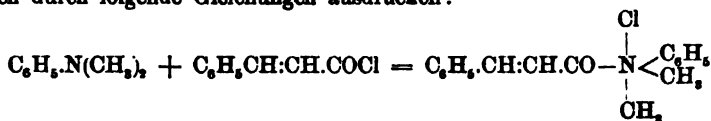
In analoger Weise stellten Vf. Derivate der Zimmtsäure dar, indem das Chlorür unter Schütteln zu einer Lsg. des Amins, resp. Phenols in verd. Kalilauge gegeben und das Prod. aus A. umkrystallisiert wurde.

Verbb.: 1. *Cinnamyl-p-jodanilin*, $C_6H_5CH:CH \cdot CONHC_6H_4J$ (1.4) (F. 204°, wl. in A.). — 2. *Cinnamyl-o-toluidin*, $C_6H_5CH:CH \cdot CONHC_6H_4CH_3$ (1.2) (F. 167°). — 3. *Cinnamyl-p-toluidin*, $C_6H_5CH:CH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4CH_3$ (1.4) (F. 168°). — 4. *Cinnamyl-p-xyloidin*, $C_6H_5CH:CH \cdot CONH^1C_6H_3(CH_3)_2^{2,4}$ (F. 175—176°). — 5. *Cinnamyl-m-xyloidin*, $C_6H_5CH:CH \cdot CO \cdot NH^1C_6H_3(CH_3)_2^{2,6}$.

Das Chlorid der Dibromzimmtsäure giebt mit Ammoniak in heftiger Rk. das Dibromzimmtsäureamid, $C_6H_5CHBr \cdot CHBr \cdot CONH_2$ (F. 217°, seidglänzende Nadeln aus A.; swl. in A.), mit Anilin in heftiger Rk. neben einer krystallin., in A. ll. Substanz das Dibromzimmtsäureanilid, $C_6H_5CHBr \cdot CHBr \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ (F. 174°).

Mit sekundären und tertiären Aminen reagiert Zimmtsäurechlorid nicht. Mit Methylanilin und Dimethylanilin (in alkal. Emulsion) giebt das Chlorid *Zimmtsäureanhydrid*, $C_6H_5CH:CHCO—O—CO \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$ (F. 135°, glänzende Krystalle, swl.

in A.; l. in Chlf.); identisch mit dem nach GERHARD erhaltenen Körper (F. 127°), welcher nach wiederholter Krystallisation konstant bei 135° schm. Die Bildungsweise läßt sich durch folgende Gleichungen ausdrücken:



Auf Phenole wirkt Zimmtsäurechlorid viel schwächer als auf Amine, und ist es hierbei oft besser, das Chlorid direkt auf die Phenole einwirken zu lassen, indem die Ggw. von Kali die Rk. nicht begünstigt. Es wurden an Äthern erhalten:

1. *Zimmtsäure-o-tolyläther*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}:\text{CH}.\text{CO}.\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ (1.2) (F. 85°), mittels o-Kresol. — 2. *Zimmtsäure-p-tolyläther* (F. 60°) mittels p-Kresol. — 3. Ein Äther (F. 125°) mittels Brenzkatechin. — 4. Ein Äther (F. 113—114°) mittels Resorcin. — 5. Ein Äther (F. 186—187°) mittels Hydrochinon. — 6. Ein Äther (F. 111°) mittels α -Naphthol. (Bul. soc. d. sc. fizice 3. 80—86. März u. April. Bukarest. Organ. Lab. d. Fak. d. Wiss.) WACHTER.

P. Biginelli, *Carboxylierte Cumarine*. Vf. hat durch Einw. von Oxalessigester auf Hydrochinon ein in der Seitenkette carboxyliertes Oxycumarin erhalten, das er als β -Carboxyäthyl-m-oxycumarin bezeichnet. Seine rohe Formel kann mit $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_6$ bezeichnet werden, die als $\text{C}_6\text{H}_5(\text{OH}) < \overset{\text{O}}{\text{C}(\text{CO}_2\text{C}_6\text{H}_5)} : \text{CH} > \text{CO}$ aufzufassen ist. Als Bildungs-gleichung für die neue Verb. giebt Vf. die folgende:

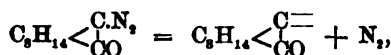


Das carboxylierte Cumarin tritt fñbrigens in zwei verschiedenen Formen auf, von denen die eine bei 177—178°, die andere bei 181—182° schm. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5.] 3. I. 451—53. [6/5.]) SACHSSE.

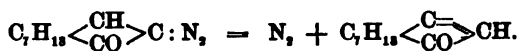
G. Gennari, *Spektrochemie des Cumarons und Indens*. Vf. hat das molekulare Brechungsvermögen beider Verb. bestimmt. Das Cumaron zeigt dieselbe optische Anomalie wie die anderen heterocyklischen Kerne, während das Inden sich normal verhält. (Gaz. chim. ital. 24. 468—74. 3/5. Padua.) SACHSSE.

Angelo Angeli, *Einwirkung salpetriger Säure auf Amidocampher*. Hierbei entsteht, wie Verfaaser schon früher (93. II. 424) erwähnt, *Monoketoazocampherchinon*,

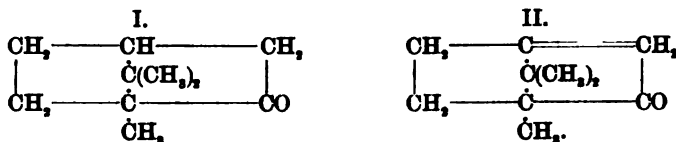
$\text{C}_9\text{H}_{14} < \overset{\text{CO}}{\text{C.N}_2}$, vom Vf. auch als *Monoketoazocamphodion* bezeichnet. Erwärmt man diese Diazoverb., so entwickelt sich viel N, und es entsteht ein Gemisch von Prodd., aus dem sich zwei isolieren ließen. 1. *Camphenon*, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$, bildet schöne, farblose Krystalle, die bei 168—170° schm. Die Verb. verhält sich wie ein Keton, reagiert mit Phenylhydrazin u. giebt mit Hydroxylamin das entsprechende Oxim $\text{C}_{10}\text{H}_{14}(\text{NOH})$, das aus PAe. in prachtvollen, farblosen Tafeln krystallisiert, die bei 132° schmelzen. 2. *Azocamphenon*, $(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{NO})_2$, krystallisiert in glänzenden Schüppchen, die bei 222° schm. Die Umwandlung des Monoketoazocamphodions in Camphenon erfolgt nach der Gleichung:



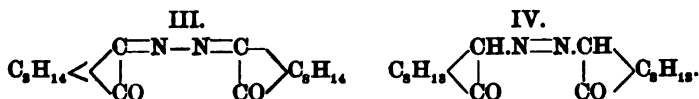
wobei natürlich die beiden ungesättigten Valenzen durch den Rest des Moleküls gesättigt werden müssen. Man kann dem genügen, indem man schreibt:



Eine Strukturformel des Camphers, die dieser Umwandlung genügt, muß die Kette $-CH.CH.CO$ enthalten. Dies trifft zu bei der Formel von BREDT I., wonach das vom Vf. beschriebene Camphenon II. sein würde:



Für das Azocamphenon läßt sich die Formel III. oder IV. aufstellen:



(Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5.] 3. I. 453—59. [6/5.]

SACHSSE.

J. Wurgaft, *Kondensation von Aldehyden mit α -Naphthohydrochinon u. α -Naphthochinon. Vorläufige Mitteilung.* Leitet man in die Eg.-Lsg. von 2 Mol. α -Naphthohydrochinon und 1 Mol. Benzaldehyd HCl-Gas, so entstehen rote Krystalle, die sich in Alkalien mit dunkelblauer Farbe lösen u. die empirische Formel $C_{27}H_{18}ClO_4.H_2O$ besitzen. Das Prod. ist wahrscheinlich als *Tetraoxydinaphtylcarbinchlorid* aufzufassen. Ein ähnliches, aber chlorfreies Prod. der Formel $C_{27}H_{18}O_4$, entsteht bei Abänderung der Versuchsbedingungen; dasselbe ist vielleicht das *Anhydrid des Tetraoxydinaphtylphenylcarbinols*, $C_6H_5.C_{10}H_6(OH)_2$. Die Acetylverb. des Farbstoffes hat F. 246°.

(J. pr. Chem. [2.] 49. 551—52. Dresden. Techn. Hochschule. 6/6.) BODLÄNDER.

Eug. Bamberger u. A. Voss, *Über Ketotetrahydronaphthalin.* Aus Tetrahydronaphtylchlorhydrin, $C_8H_8 \begin{array}{c} \text{CH}_2.OH \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2.OH \end{array}$, wird durch Chinolin oder durch Dest. in

vacuo über Magnesiumcarbonat *Ketotetrahydronaphthalin*, $C_8H_8 \begin{array}{c} \text{CH}_2.OH \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2.CO \end{array}$, erzeugt.

Das Keton, F. 18°, K₁₆. 138°, K. 230—240° unter Zers., giebt eine ll. Disulfitverb., ein Phenylhydrazon, F. 107,5—108°, u. ein Oxim, F. 87,5—88°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 1547—48. 25/6. [14/6.] Zürich. Chem.-analyt. Lab. eidgen. Polytechn.) FROMM.

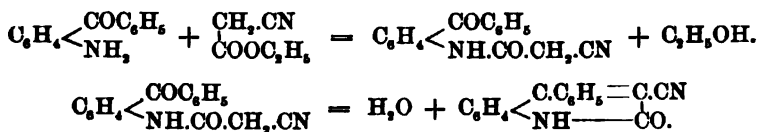
Alfonso Cossa, *Die Anderson'sche Reaktion.* Die Eigenschaft der Chloroplatinate der Pyridinbasen von der allgemeinen Formel $(C_nH_{n-3}NHCl)_2PtCl_2$, durch Einw. von W. in der Siedehitze 2 Mol. HCl zu verlieren, und in ein Chlorid einer Platinpyridinbase von der Formel $Cl_2Pt(C_nH_{n-3}N)_2Cl_2$ überzugehen, bezeichnet man als ANDERSON'sche Rk. Vf. hat nun unters., ob diese Rk. auch bei dem Pyridinchloroplatinat eintritt. Man kann das bis dahin nicht bekannte Pyridinchloroplatinat erhalten, indem man ein Gemisch einer konz. Lsg. von K-Chloroplatinat mit überschüssiger, ebenfalls konz., schwach angesauerter Lsg. von Pyridinchlorid in einer Kältemischung von Eis und Salz abkühlt. Das Platinat scheidet sich krystallinisch ab. Bei längerem Kochen der wss. Lsg. des Chloroplatinats entweichen 2 Mol. HCl, und es scheidet sich eine gelbe, mikrokrySTALL. Substanz ab von der Formel $Pt(C_5H_5N)_2Cl_2$, die als Platinoverb. von ANDERSON bezeichnet werden könnte, die aber nach ihren Eigenschaften mit Platosemimidpyridin identisch ist.

Das Pyridinchloroplatinat verliert bei 130° genau 2 Mol. HCl u. verwandelt sich in ein gelbes Pulver, das dieselbe Zus. hat, wie die Platinoverb. von ANDERSON.

Die wss. Lsg. des Pyridinchloroplatinits zers. sich, bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen, nach und nach und setzt ein Gemisch der Platinosverb. von ANDERSON und des Doppelsalzes $\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\text{Cl}_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{NHCl})_2$, PtCl_4 , ab, wobei HCl frei wird. Auch die Lsg. des reinen Pyridinchloroplatinats, ohne freie Säure, zersetzt sich mit der Zeit bei gewöhnlicher Temperatur. (Gaz. chim. ital. 24. 393—97. 3/5.)

SACHSSE.

I. Guareschi, β -Cyan- γ -phenylpseudostyryl. In seiner Mittellung über die Hydrochinolinverb. (93. II. 454) hat Vf. mehrere Verb. beschrieben, die durch Einw. von Cyanessigäther auf o-Amidoacetophenon und auf o-Amidobenzaldehyd erhalten wurden. Verfährt man in derselben Weise mit dem o-Amidobenzophenon, so erhält man β -Cyan- γ -phenylpseudocarbostyryl:



Das β -Cyan- γ -phenylpseudocarbostyryl krystallisiert in farblosen Nadeln, die bei 267° schm. und in höherer Temperatur sich verflüchtigen u. sublimieren. Die Verb. des Vfs. ist isomer mit dem 3.4-Phenylcyanisocarbostyryl $\text{C}_6\text{H}_4 < \begin{array}{c} \text{C(CN)} \\ \text{CO} \end{array} \begin{array}{c} \text{C.C}_6\text{H}_5 \\ \text{NH} \end{array}$ von GABRIEL und NEUMANN. (Annali Chim. Farm. 19. 339—40. Juni. Turin.)

SACHSSE.

Ad. Claus und K. Reinhard, p-Bromchinolin. III. p-ana- γ -Tribromchinolin und o-p-ana- γ -Tetrabromchinolin. (Forts. von 94. I. 1034.) Den (87. 1506) beschriebenen Verb. schliessen sich noch folgende an: p-Bromchinolinjodmethylat, $\text{Br.C}_6\text{H}_4\text{N.CH}_2\text{J}$, chromgelbe Nadeln vom F. 278°; das Chlormethylat bildet farblose Täfelchen vom F. 238°, und dessen Platindoppelsalz, $(\text{Br.C}_6\text{H}_4\text{N.CH}_2\text{Cl})_2\text{PtCl}_4$, bildet orangegelbe Prismen, die bei 300° noch nicht schm. Das Jodäthylat bildet goldgelbe Prismen vom F. 194°, das Chloräthylat farblose Nadelchen vom F. 145°. — Während das p-Chlorchinolin bei der Behandlung mit Salpeterschwefelsäure neben dem ana- auch kleine Menge des o-Nitroderivates bildet, giebt das p-Bromchinolin nur das ana-Nitro-p-bromchinolin; dessen Chlormethylat hat F. 203°, und das Platinsalz des letzteren zers. sich bei 278—280°. Das o-Nitro-p-bromchinolin kann nur durch 3—4-tägiges Kochen mit konz. HNO_3 , D. 1,52, am Rückflusfkühler erhalten werden. Es ist weniger l., als das ana-Derivat, und schm. bei 170°; es hat nur schwach basische Eigenschaften und bildet ein wasserfreies Salz der Platinchlorwasserstoffsäure vom F. 265—268°. Zur Ortsbestimmung der Nitrogruppe wurde zunächst durch Zinn u. HCl die Nitroverb. in das o-Amido-p-chinolin, F. 76—77° übergeführt, dessen Chlorhydrat mit 2 Mol. W. krystallisiert und bei 236—237° schm.; es giebt bei der Diazotierung in konz. HBr das bei 101° schm. o-p-Dibromchinolin.

Als p-Bromchinolin bei wechselnden Temperaturen mit H_2SO_4 von wechselndem Anhydridgehalt behandelt wurde, ergab sich nur ein geringer Einfluß der Temperatur. Dagegen entsteht neben der o- erst bei einem Anhydridgehalt von 60%, die ana-Sulfosäure. Beide Säuren lassen sich leicht mittels ihrer Kalisalze trennen, von denen das der o-Säure schwerer l. ist. Der Stellungsnachweis erfolgte durch die Reduktion mit Zinn und HCl , wobei die wasserfreien nadelförmigen Krystalle der o-Säure Tetrahydrochinolin-o-sulfosäure, F. 243°, die ein Mol. Krystallwasser enthaltenden Tafeln der ana-Säure Tetrahydrochinolin-ana-sulfosäure, die sich bei 315 bis 318° zers., liefern. Von den Salzen der p-Bromchinolin-o-sulfosäure, die ebenso wie die ana-Säure bei 326—330° noch nicht schm., sind das Kalium- u. das Barium-

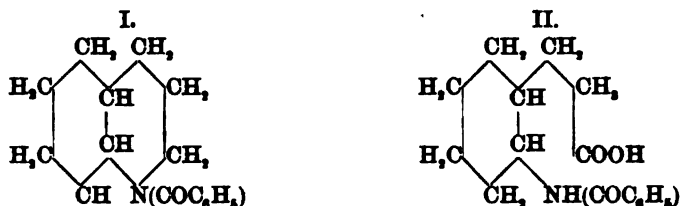
sals wasserfrei, das Calciumsalz enthält 1 Mol. W. Die *ana-Sulfosäure* bildet ein wasserfreies Bariumsalz, ein Kaliumsalz mit $1\frac{1}{2}$ und ein Calciumsalz mit 5 Mol. W. — Bei der Behandlung der *p*-Bromchinolinsulfosäuren mit Brom kann ein zweites Bromatom nicht eingeführt werden, ohne daß die Sulfongruppen durch ein drittes Bromatom ersetzt werden. Die entstehenden Tribromchinoline sind immer mit dem nämlichen Tetrabromchinolin verunreinigt und können davon nur durch Digestion mit konz. HNO_3 befreit werden, welches nur die Tribromchinoline 1. Das *o-p-γ-Tribromchinolin* hat F. 169°, das *p-ana-γ-Tribromchinolin* hat F. 149°. Das *o-p-ana-γ-Tetrabromchinolin*, F. 205°, entsteht aus der *ana-Sulfosäure* in größerer Menge, als aus der *o-Säure*. (J. pr. Chem. [2.] 49. 525—38. Freiburg i. B. 6/6.) BODLÄNDER.

J. Walter, *Zur Darstellung des Chinolins*. Um bei der Darst. des Chinolins nach SKRAUP das Aufschäumen und deshalb die Anwendung unverhältnismäßig großer Gefäße zu vermeiden, erhitzt man zunächst das Nitrobenzol in einem mit Rückflußglasrohr und Tropftrichter versehenen Rundkolben zum Sieden und läßt dann langsam die warme Mischung aus Glycerin, Anilin und H_2SO_4 zutropfen. (J. pr. Chem. [2.] 49. 549—50. Basel. 6/6.) BODLÄNDER.

Eug. Bamberger und Sidney Williamson, *Über das Dekahydrochinolin*. (Zwölfte Mitt.: Über hydrierte Chinoline.) Bei der Reduktion von salzsaurem Tetrahydrochinolin mit HJ und Phosphor bei 230—240° entstehen zwei KW-stoffe und gejodetes Dekahydrochinolin, welche aus der sauren Lag. durch Dampf abdestilliert werden, während im Rückstand Deka- und Tetrahydrochinolin verbleiben. Aus diesem durch Hinzufügen von NaOH abgetrieben, werden die Hydrochinoline durch Ausschütteln der äther. Lag. mit essigsäurehaltigem W. getrennt. Das gejodete Dekahydrochinolin wird durch Kochen mit alkoh. KOH in *Hexahydrochinolin*, F. 224,5 bis 225°, verwandelt, welches durch Dampfdestillation der sauren Lösung von den KW-stoffen befreit wird. Das *Dekahydrochinolin* ist das „Piperidin der Chinolinreihe“ und dem Piperidin in seinen Rkk. durchaus analog, es giebt die gleichen Farbenreaktionen mit Benzochinon, ein ähnliches Eisendoppelsalz mit Eisenchlorid und ähnliche Prodd. bei der Oxydation der Benzoylverb., sein Pikrat schm. bei 151 bis 152°, sein Chlorimid bei 125,5°, das Chlorhydrat bei 276°. Bei der Methylierung des Dekahydrochinolins mit Jodmethyl entstehen nach folgender Gleichung:

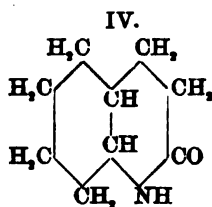
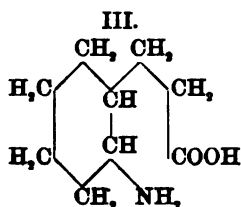


das Jodhydrat der Base neben *Dimethyldekahydrochinoliniumjodid*, welches über das Chlorid das bei 247° schm. Chloroplatinat liefert. Das *Monomethyldekahydrochinolin*, K_{111} , 204,5—205,5°, entsteht durch Behandlung des Dekahydrochinolins mit Methylsulfat, sein Chloraurat schm. bei 109°, sein Jodmethylat bei 260°. Durch Behandlung von Dekahydrochinolin mit Kalilauge, Ä. u. Benzoylchlorid bei 0° entsteht *Benzoyl-*



dekahydrochinolin, I., F. 96°, K_{111} , 352—354°, welches analog dem Benzoylpiperidin zu einer benzoylierten Säure oxydiert wird, welche mit Rücksicht auf ein unten zu beschreibendes Isomeres als *maleinoide Benzoyl-o-amidohexahydrodioximmsäure*, II., F. 196°, bezeichnet wird, neben dieser Säure entsteht Benzanimid u. Benzoesäure, in einem Falle fand sich im Oxydationsgemisch eine Säure, F. 153,5°, wahrscheinlich

benzoylierte Amidohexahydrozimmtsäure. Die maleinoide Säure (II.) wird wie das analoge Prod. aus Benzoylpiperidin durch rauchende HCl verseift, während indessen die aus dem letzteren entstehende Säure beständig ist, geht die aus dem ersteren entstehende Säure (III.), welche nicht isoliert werden kann, sofort in ihr Anhydrid (IV.), das *Hexahydrocarbostyryl*, F. 151°, über. Das Hexahydrocarbostyryl sublimiert bei 100°, ist ein starkes Krampfgift und ist gegen HCl und NaOH außerordentlich beständig, sein Chlorhydrat schmilzt bei 174°, seine Benzoylverb. entsteht aus der maleinoiden Säure (II.) durch Behandeln mit Acetylchlorid (nicht durch Essigsäureanhydrid), schm. bei 85° und wird durch starke HCl in Benzoesäure und salzsaures Hexahydrocarbostyryl gespalten. Wird Hexahydrocarbostyryl nach der Methode von BAUMANN-SCHOTTEN benzoyliert, so entsteht eine der maleinoiden Benzoylamido-



zimmtsäure isomere Verb., die *fumaroide Benzoyl-o-amidohexahydrozimmtsäure*, F. 205°. Aus dieser Säure erhält man die gleichen cyclischen Derivate, wie aus der maleinoiden. Diese Isomerie erklären Vff. als eine Stereomerie, welche der der Hexahydroterephtalsäure analog ist. — Durch Einw. von Chlorkohlensäureester u. NaOH auf Dekahydrochinolin entsteht *Dekahydrochinolinmethyleurethan*, K_{111} . 277—277,5°, welches durch HNO₃ in ein Nitroderivat, F. 109°, übergeführt wird, jedoch wenn die Bedingungen geändert werden, statt in das Nitroderivat, in die *carbmethoxylierte Hexahydro-o-amidophenylsessigsäure*, C_6H_9 $\left\langle \begin{smallmatrix} CH_2COOH \\ NH(COOCH_3) \end{smallmatrix} \right.$, F. 153,5°, übergeht. —

Die bei energischer Reduktion des Chinolins neben den Basen entstehenden Kohlenwasserstoffe werden durch H₂SO₄ von einander getrennt u. von Vff. als *Propylhexamethylen* und *Propylbenzol* angesprochen. (Ber. Deutsch. chem. Ges. 27. 1458 bis 1478. 25/6. [31/5.])

FROMM.

H. Tietze, *Zur Kenntnis des Hexahydrochinolins*. (13. Mitt.: Über hydrierte Chinoline von E. BAMBERGER, vgl. vorhergehende Abhandlung von BAMBERGER und WILLIAMSON.) Das *Hexahydrochinolin*, K_{111} . 224,5—225°, entsteht durch die Einw. des Alkalis auf Dijoddehydrochinolin; sein Sulfat schm. bei 174°, sein Chlorhydrat bei 171°; mit Phenylsenfölbildet es einen phenylierten Thioharnstoff, F. 127,5°, mit Phenylcyanat einen analogen Phenylharnstoff, F. 159—161°, mit CS₂ den Dihexahydrochinolylthioharnstoff, F. 129°, mit Benzoylchlorid und KOH ein Benzoylderivat, F. 119—121°. Durch die Oxydation des Benzoylderivates wird Benzoylanthraxisäure, F. 176,5—177°, neben Benzamid Benzoesäure und Oxalsäure gebildet. Hexahydrochinolin nimmt 2 Atome Brom zu einer unbeständigen Verb. auf, welche durch W. zerlegt wird. Im W. bleibt Hexahydrochinolinbromhydrat, in den Äther geht eine Verb., welche durch HBr als *Monobromhexahydrochinolinbromhydrat*, F. 184°, gefällt wird. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 1478—81. 25/6. [31/5.])

FROMM.

Wilhelm Königs, *Über Merochinen und Cincholoipon*. Ausser durch Hydrolyse des Chinens u. Cinchens entsteht das *Merochinen*, $C_{10}H_{11}NO_2$, auch durch Oxydation des Cinchonins mit Chromsäure u. wird in Gestalt seines Äthyläthers, dessen Chlorhydrat bei 164—165°, dessen Golddoppelsalz bei ca. 102° schm., isoliert. Das *Merochinen* scheint dem Cinchonin selbst und nicht dem Cincholin zu entstammen. Durch Behandlung mit HCl bei 240°, besser bei Zusatz von Oxydationsmitteln

(Sublimat), wird aus dem Merochinen CO_2 und gleichzeitig Wasserstoff abgespalten. Hierbei entsteht eine Base $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}$, K_{118} . 190–191°, deren Pikrat bei 148–150°, deren Sublimatdoppelsalz bei 106°, deren Goldchloriddoppelsalz bei 140–141° schm. Die Base scheint mit dem β -Collidin identisch zu sein und liefert bei vorsichtiger Oxydation *Cinchomeronsäure*, $\text{C}_9\text{H}_8\text{N} < \begin{smallmatrix} \text{COOH}(\gamma) \\ \text{COOH}(\beta) \end{smallmatrix}$, F. 259°, und *Homonikotinsäure*,

$\text{C}_9\text{H}_8\text{N} < \begin{smallmatrix} \text{CH}_3(\gamma) \\ \text{COOH}(\beta) \end{smallmatrix}$, F. 213–214°. Demnach ist diese Base aus Merochinen γ -Methyl- β -äthylpyridin. — Aus Dihydrocinchonin (Cinchotin) gelingt es Vf., in Gemeinschaft mit J. HOERLIN eine Base zu erhalten, welche identisch ist mit dem in den Mutterlaugen des Apocinchens aufgefundenen *Dihydrocinchen*, F. 145°, dessen Platindoppelsalz bei 265° noch nicht, dessen Pikrat bei 197° schm. Das Dihydrocinchen liefert analog dem Cinchen bei der Hydrolyse Lepidin und *Cincholoipon*, F. 238°, dessen Chlorhydrat bei 200–201°, dessen Golddoppelsalz bei 202–203° schmilzt. Demnach scheint das Cincholoipon nicht dem Cinchonin, sondern dem demselben beigemenkten Cinchotin zu entstammen. — Auch das *Dehydrocinchen*, $\text{C}_9\text{H}_8\text{N}_2$, spaltet beim Erhitzen mit Phosphorsäure Lepidin neben einer noch nicht näher untersuchten Base ab. — Das Merochinen enthält wahrscheinlich eine Imidogruppe und ein Carboxyl; demselben liegt das γ -Methyl- β -äthylpyridin zu Grunde. Die Beobachtung, daß das Merochinen unter den Oxydationsprodukten des Cinchonins auftritt, ist eine neue Stütze für die früher vom Vf. geäußerte Ansicht, daß im Cinchen der Kohlenstoff der Methylgruppe des Lepidins mit einem Kohlenstoff des anderen Restes doppelt gebunden sei, $\text{C}_9\text{H}_8\text{N}.\text{OH} : \text{C} \equiv$, in den Chinaalkaloiden diese beiden Kohlenstoffatome dagegen einfach gebunden seien und die Elemente des W. angelagert enthalten, $\text{C}_9\text{H}_8\text{N}.\text{CHOH}.\text{CH} \equiv$ oder $\text{C}_9\text{H}_8\text{N}.\text{CH}.\text{COH} \equiv$. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 1501–7. 25/6. 13/6. München. Chem. Lab. Akad. d. Wissensch.) FROMM.

A. B. Griffiths, *Ein Ptomaïn aus dem Harn Krebskranker*. Das Ptomaïn ist eine weiße, in mikroskopischen Nadeln krystallisierende Substanz, in W. l., von alkal. Rk. Es bildet ein Chloroplatinat, Chloraurat, Chlorhydrat und giebt mit Phosphorwolframsäure einen gelben, mit Phosphormolybdänsäure einen bräunlichen und mit Silbernitrat einen roten Nd. NESSLER's Reagens giebt einen braunen Nd. Die Zus. wird durch die Formel $\text{C}_9\text{H}_8\text{NO}_2$ ausgedrückt. Die Base ist sehr giftig, bewirkt Fieber und den Tod in drei Stunden. Vf. nennt das neue Ptomaïn *Cancerin*, in normalen Harnen findet es sich nicht. (C. r. 118. 1350–51. [11/6.*]) SACHSSE.

Gärungschemie und Bakteriologie.

A. Béchamp, *Buttersäuregärung*. Die meisten Autoren drücken die Buttersäuregärung aus Milchsäure durch die folgende Formel aus:



Diese Gleichung ist aber niemals richtig, weder wenn man das rohe Ca-Laktat mit Fermenten gären läßt, die aus Keimen der Luft entstanden sind, noch wenn man reines Laktat mit reiner Kreide u. gewaschenem Fleisch gären läßt. Die Gärung des Ca-Laktats giebt in allen Fällen immer etwas A., mehr oder weniger Essigsäure, Buttersäure, meist Propionsäure und selbst Capronsäure, sogar Caprylsäure. (Bull. Soc. Chim. Paris. [3.] 11. 531. [11/5.*] 20/6.) SACHSSE.

Nicola Bochiocchio, *Über einen Milchsucker vergärenden und Käseblähungen hervorrufenden neuen Hefepik.* In einem vier Tage alten Granakäse hat Verfasser eine neue Hefeart gefunden, welche Zuckerarten, besonders Milchsucker, unter

starker Gasbildung schnell zerlegt. Derselbe zeichnet sich durch elliptische Form, einseitige Sprossung und milchgerinnende Fähigkeit aus. Bei der Vergärung von Milchsucker entsteht hauptsächlich CO_2 u. A. Diese Hefe vermag die Blähung auch sehr harten Käses zu verursachen, hauptsächlich im Sommer, in warmen Lokalen, bei gewärmter und längere Zeit stehengebliebener Milch. Wird der damit infizierte Käsebruch 10—15 Minuten auf 55—60° erwärmt, so geht der Pilz zu Grunde; infizierte Meiereigeräte lassen sich daher durch sd. W. leicht desinfizieren. Molke vergärt der Pilz zu einem angenehm schmeckenden alkoh. Getränk. Vf. empfiehlt zu diesem Zweck, den Pilz mit einer Hefeart des Weines zu vermischen und der Molke einen geringen Zucker- oder Weinsäurezusatz zu geben. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. 15. 546—52. [März.] Bakteriolog. Lab. Univ. Bern.) PROSKAUER.

O. Bujwid, *Die Bakterien der Luft, Methoden der Luftuntersuchung und Beschreibung der gefundenen Bakterienarten*. Die Arbeit enthält die Resultate der von 1886—1893 durchgeführten Luftuntersuchungen. Die Quantität der Keime in der Luft hängt vor allen Dingen von der Feuchtigkeit und dem Vorhandensein des Windes ab; je größer die erstere, desto größer die Keimzahl. Kalte Luft (Frost) ist keimarm. Ein deutlicher Zusammenhang einer hohen und niederen Keimzahl mit den verschiedenen Jahreszeiten (Ansicht von MIQUEL) konnte nicht konstatiert werden. Die Luft der Straßen mit regem Verkehr oder während des Windes enthält in der Regel eine ziemlich hohe Zahl von Keimen, diejenige der Wohnungen im Erdgeschosse ist in bakteriologischer Hinsicht die schlechteste (sie enthält sehr viele Schimmelpilze). Das gleiche gilt für Wohnräume, in denen eine rege Bewegung stattfindet. Jedem Raume sind auch gewisse Bakterienarten eigen; so z. B. fand Vf. in der Luft von Wohnzimmern viel *M. albicans*, in Krankenhaussälen *M. tetragenus flavus*, in Wohnungen des Erdgeschosses Schimmelpilze, in Brauereien und Brennereien Hefen und Schimmelpilze. (Denkschr. Warschauer Ärztesver. 1894; Hyg. Rundsch. 4. 434—36.) PROSKAUER.

O. Voges, *Über die Verwendung des Uschinsky'schen Nährbodens zur Cholera-diagnose*. Dieser Nährboden besteht aus einer Leg. von 30—40 g Glycerin, 5—7 g NaCl , 0,1 g CaCl_2 , 0,2—0,4 g MgSO_4 , 2—2,5 g K_2HPO_4 , 6—7 g Ammoniumlaktat u. 3,4 g Natriumasparaginat im Liter W. Nach USCHINSKY soll darin Cholera, Diphtherie, Schweinerotlauf, Peripneumonia bovina, Tetanus (?) u. Typhus ebenso üppig wachsen, wie in Bouillon. Kot, welcher Cholera-vibrionen neben *Bacterium coli* enthielt, wurde in diese Nährleg. gebracht u. bei 37° gehalten; es zeigte sich, daß die ersteren in überwiegender Menge, letztere in der Minderheit sich befanden. Während man mittels des Peptonverfahrens immer noch mehrere Bakterienarten neben den beiden genannten findet, sieht man in der USCHINSKY'schen Leg. nur noch die Vibrionen und das *Bacterium coli*. Sie steht der Peptonleg. nur insofern nach, als in der letzteren die Abimpfungen schon nach 6 Stdn., in jener aber erst nach 8—9 Stunden geschehen können. Für die Wasseruntersuchung kann man das CaCl_2 fortlassen. Macht man sich eine Leg. von 4% NaCl , 1% Dikaliumphosphat, 3% Ammoniumlaktat und 2% Natriumasparaginat, setzt derselben 400 ccm des zu untersuchenden W. zu und läßt bei Brüttemperatur 8—10 Stdn. lang stehen, so findet man selbst beim bakterienreichsten W. fast überwiegend Cholera-keime an der Oberfläche, wenn letztere in dem W. auch nur in geringer Anzahl vorhanden waren. Zweckmäßig ist es auch, von dem Peptonkolben nach etwa 4—6 Stdn. in eine USCHINSKY'sche Nährleg. überzuimpfen; fast stets gelingt es dann, eine Reinkultur von Cholera-bakterien auch ohne Mithilfe eines festen Nährbodens zu erhalten. Durch Zusatz von 2% Agar zu obiger Leg. erhält man einen festen Nährboden, auf dem die Cholera-bacillen von dem *Bact. coli* sich gut unterscheiden lassen. Da die USCHINSKY'schen Cholera-kulturen nie die Indolreaktion geben, so schließt Vf. daraus, daß das Indol durch Spaltungsprozesse

und nicht durch Synthese gebildet wird. (Centr.-Bl. f. Bakter. und Parasitenk. 15. 453—57. [12/3.] Danzig.)
PROSKAUER.

Bordoni-Uffreduzzi und Abba, Über eine vom Menschen isolierte Varietät der Choleraabakterien und über die bakteriologische Choleraidiagnose. Vff. isolierten aus dem Darminhalte, Milzsaft und dem Herzblute einer unter choleraverdächtigen Symptomen gestorbenen Frau Vibrionen, die in vieler Beziehung an die Cholera-vibrionen erinnerten. Nur das mikrosk. Bild, ihre Fähigkeit, die Gelatine sehr schnell zu verflüssigen, die Kolonienform auf Gelatineplatten unterscheiden sie von diesen. Vff. halten den Vibrio wahrscheinlich für Cholera. (Der von IVANOFF beschriebene Vibrio, welcher die gleichen Eigenschaften besitzt, hat sich nach der PFEIFFER-ISAFF'schen Immunisierungsmethode als Cholera erwiesen [94. I. 1084; II. s. unten]; wir werden es also wohl auch hier mit einem Cholera-vibrio zu thun haben. D. Ref.) Nach den Vff. kann der Cholera-vibrio nach diesen Befunden auch unter natürlichen Verhältnissen bisweilen einen solchen Grad der Virulenz besitzen, daß er beim Menschen eine allgemeine Infektion zu erzeugen, und sich im Blute u. in den inneren Organen zu verbreiten im stande ist, gerade so, wie man dies experimentell beim Tiere konstatiert, wenn man einen sehr virulenten Bacillus zur Impfung verwendet. In gewissen Fällen kann es Schwierigkeiten machen, die Cholera bakteriologisch zu diagnostizieren wegen morphologischer u. biologischer Abweichungen der gefundenen Bakterien von dem bekannten Typus. Übereinstimmend mit DUNBAR glauben also die Vff., daß Bacillen, die dem Cholera-vibrio ähneln, oder die man bis zum Beweise des Gegenteils sogar für identisch mit ihm betrachten muß, sich nur im W. solcher Orte finden, an denen vorher die Cholera geherrscht hat, oder an denen sie sich in der Folge entwickeln wird, während an Orten, an denen lange Zeit hindurch keine Cholera war, sich im W. wohl Bakterien finden können, die mit dem Cholera-bacillus eine gewisse Ähnlichkeit haben, die man aber doch leicht von demselben unterscheiden kann. (Hyg. Rundsch. 4. 481—85. 1/6. Turin.)
PROSKAUER.

Walther Hesse, Über die Beziehungen zwischen Kuhmilch und Cholera-bacillen. Frische rohe Kuhmilch ist nicht nur kein Nährboden für den Cholera-bacillus, vielmehr geht letzterer in ihr zu Grunde. Der Abtötungsvorgang beginnt in dem Augenblicke, in dem die Cholera-bacillen der Milch zugefügt werden; er ist fast ausnahmslos bei Zimmertemperatur (15—20°) binnen 12 Stunden, bei Brüttemperatur binnen 6 bis 8 Stunden beendet. Hierbei ist gleichgültig, wie alt die der Milch zugefügten Cholera-kulturen sind, in welchem Nährboden sie gezüchtet wurden, und ob mit den Bacillen Teile des Nährbodens in die Milch gelangen. Am längsten widerstanden der Abtötung Abstrichklumpen von Cholera-agarkulturen. Die Abtötung ist unabhängig von dem Säuregehalte der Milch u. von den Milchkeimen, resp. deren Stoffwechselprodd., sie ist vielmehr als eine Lebensäußerung der lebenden Milch anzusehen, die mit dem Erhitzen der Milch auf 100° augenblicklich erlischt. Lange, 3 Stunden und darüber, dem strömenden Dampf ausgesetzt gewesene Milch ist ebenfalls kein Nährboden für den Cholera-bacillus; als Ursache hiervon dürfte die mit der Dauer der Einw. des Dampfes zunehmende Säuerung der Milch anzusprechen sein. Kurze Zeit (bis 1/2 Stunde) dem Dampfströme ausgesetzte Milch ist vorübergehend ein guter Nährboden für den Cholera-bacillus. Die nach einigen Tagen erfolgende Umkehr in das Gegenteil ist darauf zurückzuführen, daß die Milch unter dem Einflusse des Wachstums der Cholera-bacillen — bis zur Gerinnung des Caseins — sauer wird. Immerhin kann solche saure und geronnene Milch noch wochenlang entwicklungsfähige Cholera-bacillen enthalten. Letztere selbst erfahren in der säuernden u. sauren Milch eine auffallende Veränderung ihrer Form.

Ähnlich verhält sich die Kuhmilch dem Typhus-bacillus gegenüber; man wird daher die rohe Milch höchstens vorübergehend als Träger, niemals aber als Nährboden für die

beiden genannten Infektionskeime anzusehen haben. In kleinen Portionen sterilisierte Kindermilch erscheint bei kühler Aufbewahrung und bei Vermeidung des Zurückgießens von Milchresten wie in Rücksicht auf ihren schnellen Verbrauch und den luftdichten Verschluss der Flaschen gleichfalls unverdächtig. Es bleibt festzustellen, wie sich die der sauren Milch angepaßten Cholera bacillen u. die durch das Wachstum der Cholera bacillen sauer gewordene Milch selbst bei Infektions- und Immunisierungsvers. verhalten, und ob rohe Milch, bezw. Buttermilch in Cholerazeiten prophylaktisch u. curativ zu verwenden ist. (Z. Hyg. 17. 238—71. 6/6. [18/3.] Dresden.)

PROSKAUER.

Fritz Basenau, *Über ein im Fleisch gefundenes infektiöses Bakterium. Ein Beitrag zur Lehre von den sogen. Fleischvergiftungen.* Vf. hat aus den Organen einer nach dem Kalben schwer erkrankten Kuh einen Bacillus isoliert, welchen er *Bac. bovis moribundans* nennt. Die Biologie, Morphologie und Pathogenität wird genau beschrieben. Der Bacillus ist mit keinem der bisher unter gleichen Bedingungen isolierten Bakterien, wie dem GAFFKY'schen, GÄRTNER'schen, POEL'schen identisch, wenn auch zwischen ihm und allen bis jetzt beschriebenen „Fleischbacillen“ nahe verwandtschaftliche Beziehungen bestehen. (Arch. Hyg. 20. 242—94. Amsterdam. Hygien. Institut.)

PROSKAUER.

Analytische Chemie.

Hugo Schulz, *Die Bestimmung des gesamten Schwefelgehaltes im Harn.* Vf. bedient sich dazu des in Figur 9 dargestellten Apparates, der bis auf wenigstens ohne weitere Erklärung verständlich ist. Das Gefäß *b* in Form eines Retortenbauches hat rund 200 ccm Inhalt und muß aus recht widerstandsfähigem Glase geblasen sein. Das Rohr *d* mit der Kugel *c* taucht eben unter die Oberfläche des in der Vorlage *f* befindlichen W. Man läßt durch das Trichterrohr *a* 10 ccm Harn einfließen u. spült *a* mit wenigen Tropfen W. nach. Dann wird der Glashahn geschlossen u. der Apparat in ein Sandbad eingesetzt. Man kann selbstverständlich solcher Apparate eine beliebige Anzahl ansetzen, u. in dieser Massenproduktion sowie in der geringen Beaufsichtigung, deren sie bedarf, liegt ein Hauptvorteil der Methode des Vfs. der älteren Methode gegenüber, bei der man den Verdampfungsrückstand des Harns mit Soda und Salpeter schm. Man läßt nun ebenfalls durch *a* etwa 10 ccm rauchende Salpetersäure einfließen und destilliert den Inhalt von *b* ganz zur Trockne, wobei man zuletzt in *b* ein wenig einer schneeweißen Schmelze erhält. Dieselbe wird in mäßig verd. HCl gelöst und die Lösung mit dem Inhalte von *f* vereinigt, worauf man in bekannter Weise in Ba-Sulfat umwandelt und wägt. Die vom Vf. mitgeteilten analytischen Belege sprechen für die Brauchbarkeit der Methode. (PFLÜGER's Arch. 57. 57—61. 1/6. Greifswald.)

VL 2.

SACHSSE.

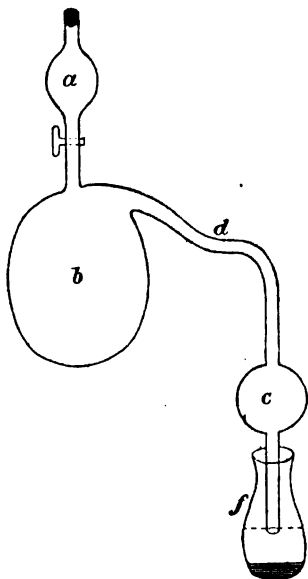


Fig. 9.

Sidney Harvey, Ein einfacher Apparat zur Extraktion der im Wasser gelösten Gase für deren Untersuchung.

(Fig. 10.) Das Gefäß *A* wird mit dem zu untersuchenden W. gefüllt und mit dem Quecksilbergefäß *D* verbunden. *A* befindet sich in dem Wasserbade *C*, der Schirm *G* dient dazu, das Ende von *A* und den Schlauch beim Erhitzen von *C* vor der Flamme zu schützen. Durch Heben von *D* vertreibt man die Luft aus *A* und schließt, wenn das W. in dem Kautschukschlauch *E* steht, den Quetschhahn *B*. Das Nitrometer wird mit dem Kapillarrohr *F* verbunden und nachdem es bis zum Ende von *F* mit Quecksilber gefüllt ist, wird dieses mit dem Schlauch *E* verbunden. Man senkt *D* so, daß in *A* Minderdruck herrscht und erhitzt, während der Quetschhahn *B* geschlossen ist. Nachdem sich die Hauptmenge des gelösten Gases infolge der Verd. und der Temperaturerhöhung entwickelt hat, führt man dasselbe in das Nitrometer über, erhitzt von neuem unter Druckverminderung und bringt den Rest des Gases in das Nitrometer, worin es gemessen u. weiter untersucht wird. Man läßt, um das Gas aus der Kapillare vollständig zu verdrängen, das W. bis an den Hahnschlüssel des Nitrometers treten. (Analyst 19. 121—24. [2/5.].)

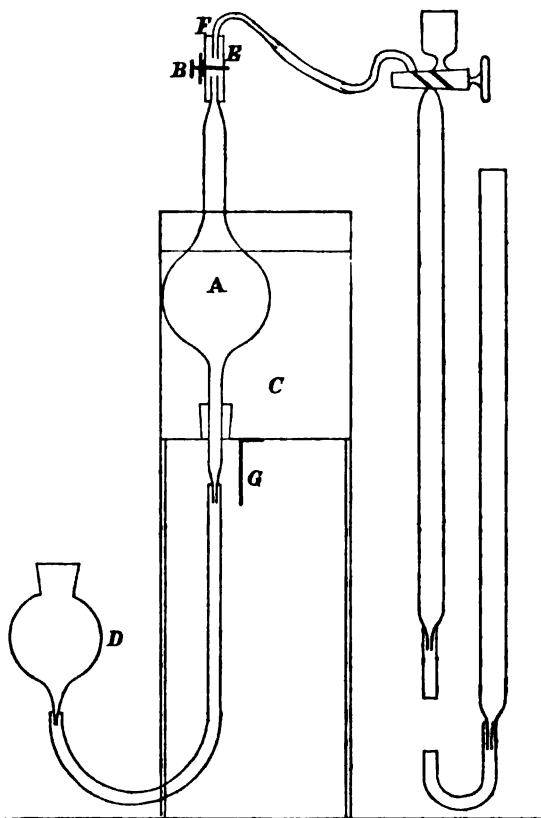


Fig. 10.

BODLÄNDER.

A. Villiers und M. Fayolle, Nachweis von Spuren Chlor. Vff. kommen noch einmal auf ihre schon früher (S. 110) besprochene Methode zurück. Dieselbe ist sehr empfindlich, aber diese Empfindlichkeit ist nicht konstant u. veränderlich nach dem Anilin, das zur Herstellung des Reagens gedient hat. Mit reinem Anilin und HCl erhält man bei Ausführung der Probe Anilinschwarz, wenn das Chlor in großer Menge vorhanden ist, eine braune Färbung dagegen nur, wenn nur Spuren von Chlor da sind. Bei gewissen Anilinen des Handels bewirken dagegen die schwächsten Mengen Chlor eine schöne blaue Färbung, die dann in rot übergeht. Vff. haben sich überzeugt, daß diese blaue, bzw. rote Farbe von der Anwesenheit von o-Toluidin abhängt. Da diese Färbung mit o-Toluidin sehr intensiv ist, so könnte man daran denken, bei der Bereitung des Reagens überhaupt Anilin durch o-Toluidin zu ersetzen, indes hat man dabei Schwierigkeiten. Der bromierte Nd., den man mit Bromiden erhält, bleibt nämlich mit o-Toluidin nicht vollkommen weiß, selbst nicht bei vollständiger Abwesenheit von Chlor, sondern zera. sich teilweise und färbt sich merkbar. Wenn also der Ersatz von Anilin durch o-Toluidin mit derselben Menge Chlor intensivere

Färbungen zu erhalten gestattet, so läßt er über die Deutung derselben mehr im Unklaren, wenn es sich um sehr geringe Mengen von Chlor handelt.

Man kann diesem Übelstande abhelfen, wenn man ein Reagens anwendet, das zugleich Anilin und o-Toluidin enthält, nämlich 100 ccm einer gesättigten, wss. Leg. von farblosem Anilin, 20 ccm einer gesättigten wss. Leg. von o-Toluidin und 30 ccm krystallisierbare Essigsäure. In diesem Falle bildet sich kein bromiertes Toluidin, sondern bromiertes Anilin, das beständig und bei Abwesenheit von Chlor vollständig weiß ist. (C. r. 118. 1413—14. [18/6.*])

SACHSSE.

A. Villiers und M. Fayolle, *Die Bestimmung des Jods*. Diese Bestimmung macht bekanntlich, wenn die beiden anderen Wasserstoffsäuren auch vorhanden sind, Schwierigkeiten. Vf. benutzen dazu das Verfahren von DUFLOS, der das Jod mit Eisenchlorid frei macht, ziehen dann aber das Jod nicht, wie DUFLOS empfahl, mit Jodkaliumlag., sondern mit Schwefelkohlenstoff aus. Die zu bestimmende Leg., die salpetersäurefrei sein muß, wird in ein gut verschließbares Gefäß gebracht, in dem sich etwas Schwefelkohlenstoff befindet. Man setzt dann einen geringen Überschufs einer Leg. von Eisenchlorid (frei von freiem Chlor) hinzu, z. B. 5 ccm einer halbnormalen Leg. auf 1 Dezigramm Jod. Der Schwefelkohlenstoff wird dann nach dem Umschütteln dekantiert und durch eine neue Portion ersetzt, bis er sich nicht mehr färbt.

Zur bequemen Ausführung der ganzen Operation empfiehlt Vf. den in Fig. 11 abgebildeten Apparat. Jede der beiden Kugeln hat ca. 200 ccm Inhalt. Man saugt zunächst in die untere Kugel *B'* etwas Wasser und schließt dann den Hahn *R'*. Durch den oberen Teil läßt man dann in die Kugel *B'* einige Tropfen Schwefelkohlenstoff fallen, wobei man mit der Hand etwas erwärmt, so daß durch Verflüchtigung des CS₂ ein gewisses Luftvolum verdrängt wird. Man schließt dann den oberen Hahn *R* und gießt in die obere Kugel *B* den Schwefelkohlenstoff, dann die zu untersuchende Fl. u. endlich das Eisenchlorid. Man verschließt, schüttelt um und läßt den CS₂ in die untere Kugel abfließen, worauf man *R'* wieder schließt. Darauf setzt man wieder etwas CS₂ zu dem Inhalte der oberen Kugel und wiederholt diese Operation so lange, bis der CS₂ sich nicht mehr färbt. Das in die untere Kugel *B'* eingesaugte W. hat den Zweck, den Schwefelkohlenstoff von etwas Eisenchlorid zu befreien. Man läßt nun die Jodlag. aus der Kugel *B'* in ein gut verschließbares Gefäß laufen, in welchem man die Bestimmung mit Hyposulfit vornimmt. (C. r. 118. 1332—35. [11/6.*]; Bull. Soc. Chim. Paris [3.] 11. 544—46.)

SACHSSE.

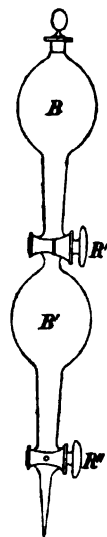


Fig. 11.

A. Jaworowski, *Einige Notizen über gerichtlich-chemische Untersuchungen*.
 1. Nachweis des Chloralhydrates. Folgende neue Rkk. werden erwähnt: a. 0,12 g Resorcin werden in verd. wss. Chloralhydratlag. gel. und die Fl. mittels Pipette auf verd. H₂SO₄ geschichtet. Es entstehen einige Farbenringe, unter denen ein brauner Ring deutlich hervortritt. Nach dem Schütteln wird das Gemenge braun gefärbt, ist anfangs klar, wird aber beim Erkalten trübe. Mit starkem NH₃ überschichtet, wird die oberste alkal. Schicht gelbrot. — b. NESSLER's Reagens giebt in wässriger Chloralhydratlag. einen anfangs ziegelroten, später heller und schließlichs gelbgrün

werdenden Nd. — c. 0,3 g Rhodankalium werden in 2 ccm einer Lsg. von 0,03 bis 0,06 g Chloralhydrat gel., zum Sd. erhitzt und mit 3—5 Tropfen N.-KOH-Lsg. versetzt. Es entsteht eine hellbraune Farbe u. ein dunkelbrauner Nd. unter Entfärbung der Lsg. Bei Ggw. von NH_3 wird die Lsg. hellbraun ohne Trübung. — d. 0,2 bis 0,3 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ werden in 2 ccm Chloralhydratlsg. gel. und die Fl. erhitzt. Es entsteht eine ziegelrote Farbe u. Trübung; nach Zusatz von einigen Tropfen N.-KOH-Lsg. klare, braunrote Lsg. — e. 0,06—0,12 g Phloroglucin in 3—4 ccm h. W. gelöst, die Lsg. mit 0,09—0,12 g Chloralhydrat versetzt, zum Sieden erhitzt und sofort mit 16 Tropfen N.-KOH-Lsg. vermischt; die Fl. färbt sich tief braunrot. Nach dem Ansäuern der k. Fl. mit HCl erhält man durch Ausschütteln mit Amylalkohol ein braunrotes oder tiefbraunes Extrakt. Chlf. giebt unter denselben Umständen (Phloroglucin in h. 90%ig. A. gel.) nach 2—4 Stdn. eine schmutzigbraune Lsg.

2. Nachweis von Sadebaumöl. a. In zwei gleichgroße Probiergläser giebt man je 6 ccm verd. H_2SO_4 u. 5 Tropfen offic. Milchsäure. Das eine Glas wird mit einem Tropfen Sadebaumöl versetzt und darauf beide Gläser gleichzeitig erhitzt, bis die ölfreie Fl. gelb wird. Das ölhaltige Glas wird im Wasserstrahl abgekühlt, allmählich mit 5 ccm W. versetzt u. mit Bzl. ausgeschüttelt. Letzteres färbt sich gelblich oder bräunlich grün. Die Ätherausschüttelung ist braun, u. die trübe wss. Fl. fluoresziert grün. Bei vorsichtigem Zusatz von Bzl. zum Ätherextrakt wird die oberste Schicht des letzteren grün gefärbt, während die braune Substanz als brauner, klarer Ring nach unten fällt. — b. Die Lsg. von 1 Tropfen Sadebaumöl in 4 ccm 90%ig. A. vorsichtig auf verd. H_2SO_4 geschichtet, scheidet sich von letzterer durch einen roten Ring ab. — c. 1 Tropfen Öl wird mit 20 ccm W. geschüttelt, die Mischung 12 Stdn. zur Seite gestellt, darauf mit 0,3 g MgCO_3 geschüttelt und filtriert. Bei Übersichtung des Filtrates auf verd. H_2SO_4 entsteht ein grünlichgelber Ring, der in der Ruhe durch einen bräunlichen Schein begrenzt wird. (Wiadomości Farmaceutyczne 1894. 251; Pharm. Z. f. Rußland 33. 373—74.) HEFELMANN.

H. W. Glasenap, *Zur Frage der Zersetzbarkeit und des Nachweises des Cocaïn im Tierkörper bei Vergiftungen*. Nach Vers. Vfs. widersteht Cocaïn dem Einflusse von faulenden eiweißhaltigen Körpern (Fleisch und Mehl) u. von faulendem menschlichen Blute längere Zeit, so daß es noch nach 33 Tagen sicher nachgewiesen werden kann, wenn auch nicht immer als Cocaïn, so doch in Form seiner Zersetzungsprodd. Cocaïn, per os genommen, wird im Harn als Ecgonin ausgeschieden. Bei schnell (in 1—2 Stdn.) eintretendem Tode nach tödlichen Dosen wird Cocaïn als solches, bei langsamer erfolgendem Tode (in mehr als 4 Stdn.) als Ecgonin wiedergefunden. Die Umwandlung in Ecgonin geht also im lebenden Organismus schnell vor sich, nach dem Tode ist sie sehr verlangsamt. (Diss. St. Petersburg 1894; Pharm. Z. f. Rußland 33. 374—75.) HEFELMANN.

Albert Munsche, *Die Bestimmung der Stärke durch alkoholische Gärung*. Schon PASTEUR hat auf diese Art der Stärkebestimmung hingewiesen, DELBRÜCK und PETZOLD haben das Verf. 1882 zur Bestimmung des Zuckers angewendet, u. JODLBAUER, HANSEN u. a. haben wiederholt zur Unters. der Zuckerarten Vergärung mittels rein kultivierter Hefen empfohlen. Die Angaben PASTEUR's, daß die Gärungsprodd. sich in einem konstanten Verhältnis aus dem angewandten Zucker bilden, werden von JODLBAUER für Rohrzucker, Dextrose und wasserfreie Maltose bestätigt. Nach PASTEUR bilden sich bei der alkoh. Gärung stets geringe Mengen Bernsteinsäure und Glycerin, so daß nur etwa 94—95% des angewandten Zuckers in A. und CO_2 gespalten werden.

Die auf Anregung DELBRÜCK's vorgenommenen Verss. Vfs. wurden mit Kartoffelstärke (mit 77,83% Stärke) angestellt. Zunächst sollte festgestellt werden, ob die durch Einw. der Diastase auf Stärke entstandenen Umwandlungsprodd. unter Er-

haltung der nachwirkenden Kraft der Diastase bei einer völlig reinen Gärführung unter Anwendung von Reinzuchthefer vollständig, ohne Bildung von Nebenprodukten, glatt in A. und CO₂ übergeführt werde. — Versuchsbedingungen: Die abgewogene Stärkemenge von bekannter Zus. wurde in einen 750 ccm-Erlenmeyerkolben gebracht, der als Gärflasche diente. Die Verzuckerung geschah mittels wss. Malzauszüge. Die Stärke wurde mit 100 ccm W. angerührt und hierauf unter allmählicher Temperatursteigerung mit 25 ccm Malzauszug verflüssigt. Nach völliger Lag. wurde unter Einhaltung der Verzuckerungstemperaturen zwischen 49—51° R. nach Zusatz von weiteren 75 ccm desselben Malzauszuges gemischt bis zur vollständigen Verzuckerung, worauf die Temperatur auf 52° R. gesteigert und bei dieser Temperatur die Maische $\frac{1}{2}$, bis $\frac{3}{4}$ Stde. lang gehalten wurde, um der Abtötung der aus dem Malzauszug stammenden Organismen sicher zu sein. Dann kühlte man rasch ab u. versetzte mit 3 ccm steriler HAYDUCK'scher Mineralnährslg. (50 g KH₂PO₄ und 17 g MgSO₄ zu 1 l W.). Als N-haltige Nährlösung diente Asparagin (0,4 g auf 100 ccm der 8—9% Extrakt haltenden Fl.). Die abgewogene Hefe (obergärrige Reinzuchthefer, Rasse II) wurde nun mit der Nährlsg. angerührt, diese Mischung in den Gärkolben gegossen und einige Male mit sterilem W. nachgespült. Der Gärkolben wurde mit H₂SO₄-Verschluss und eventuell zur Verdrängung der CO₂ nach Beendigung mit Lüftungsrohr versehen. Die Gärung wurde bei konstanter Temperatur durchgeführt und gewichtsanalytisch kontrolliert. Stets war die Gärung nach ca. 72 Stdn. beendet. Das Ende erkennt man durch Prüfung mit FEHLING'scher Lösung. Nebenher wird der Malzauszug in gleicher Weise vergoren. 100 g reiner, trockener Stärke lieferten: 49,9 g CO₂ und 52,09 g A.

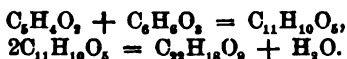
Nach den aus Zuckerarten berechneten Zahlen PASTEUR's und JODLBAUER's ergeben (unter Berücksichtigung der Molekulargewichte: 90 Stärke = 95 Rohrzucker = 95 wasserfreie Maltose = 100 kryst. Maltose = 100 Dextrose) sich folgende Werte: 100 g reine, trockene Stärke liefern, umgerechnet aus:

	100 g Rohrzucker nach		100 g Dextrose nach		100 g wasser- freie Mal- tose nach	100 g krystall. Maltose nach	Theoret. Menge
	PASTEUR	JODL- BAUER	PASTEUR	JODL- BAUER	JODL- BAUER	JODL- BAUER	
	Gramme	Gramme	Gramme	Gramme	Gramme	Gramme	
CO ₂ . .	{ 51,85 49,12*	{ 51,75 49,03*	{ 51,55 46,40*	{ 51,71 46,54*	{ 51,76 49,04*	{ 51,77 46,59	} 54,33
A. . . .	{ 53,84 51,01*	{ 53,95 51,11*	{ 53,67 48,30*	{ 54,08 48,67*	{ 53,92 51,08*	{ 53,74 48,37*	

Die mit * versehenen Werte geben die Versuchszahlen PASTEUR's und JODLBAUER's an. Diese Zahlen wurden vom Vf. bei der ersten Versuchsreihe nicht erreicht, obwohl Spaltpilze ausgeschlossen waren. (Schluß folgt.) (Wchschr. Brauerei 11. 795—98. Berlin-N. Vereins-Lab.) HEFELMANN.

C. Councler, *Bestimmung von Furfurol*. Neuerdings hat E. HOTTER (94. I. 115) die Einw. von Pyrogallol bei Ggw. von HCl auf Furfurol benutzt, um das Furfurol u. damit indirekt die in verschiedenen Pflanzenstoffen enthaltenen Pentosane zu bestimmen. Vf. kann die Brauchbarkeit der Methode von HOTTER bestätigen, hat aber gleichzeitig auch die Einw. anderer Phenole auf das Furfurol untersucht. Wie es scheint, kommt man wesentlich leichter zum Ziele, wenn man statt Pyrogallol das isomere Phloroglucin anwendet. Es war zu erwarten, daß die Einw. von

Pyrogallol und von Phloroglucin auf Furfurol sich nach dem von BÄYER für die Rk. von Phenolen mit Aldehyden ermittelten Gesetzen vollziehen würde:



Sonderbarerweise nähern sich die Zahlen, die Vf. für sein Kondensationsprodukt erhielt, mehr der Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_5$, die ein Kondensationsprod. 1 Mol. Phloroglucin + 2 Mol. Furfurol — 1 Mol. H_2O haben würde. Dies bewog den Vf., möglichst nach HOTTER's Vorschrift noch einmal das Kondensationsprod. von Pyrogallol und Furfurol darzustellen und zu analysieren. Auch hier stimmten die erhaltenen Zahlen nicht mit den nach den obigen Formeln zu erwartenden überein, eben so wenig mit den von HOTTER gefundenen. Sie standen dagegen nicht sehr weit ab von den Zahlen, die für das Kondensationsprod. aus Phloroglucin erhalten wurden. Wehalb HOTTER so erheblich andere Zahlen gefunden hat, konnte nicht aufgeklärt werden.

Phloroglucin wirkt auf Furfurol in der Kälte wesentlich rascher und energischer als Pyrogallol. Es lassen sich bei gewöhnlicher Stubentemperatur ohne Anwendung zugeschmolzener Röhren Resultate erhalten, die beweisen, daß Phloroglucin zur quantitativen Bestimmung des Furfurols brauchbar ist. Aus seinen Versuchen leitet Vf. folgende Vorschrift ab, um den Pentosengehalt von Vegetabilien zu bestimmen: 5 g pentosanhaltiger Substanz werden nach TOLLENS und GÜNTHER, bezw. CHALMOT, so lange mit 12%ig. HCl destilliert, bis das auftretende Destillat keinen Furfurolgehalt mehr erkennen läßt. Man verd. das Destillat mit 12%ig. HCl auf 250 bis 500 ccm, bringt 20—50 ccm der erhaltenen Lsg. oder nach Umständen auch die ganze Menge und einen nicht allzugroßen Überschuß an Phloroglucin — am besten etwa das Doppelte der voraussichtlich erforderlichen Menge — in ein Präparatenfläschchen, das mehr als das angegebene Volum bequem fassen kann, verschließt gut, schüttelt um und läßt etwa 12 Stunden stehen. Dann bringt man den Nd. auf ein bei 98° getrocknetes und gewogenes Filter, wäscht aus, trocknet völlig bei 98° und wägt.

Zur Umrechnung des Nd. auf Furfurol benutzt man die folgenden Mittelszahlen, die sich aus den Vers. des Vfs. mit reinem Furfurol ergeben. 1 Teil Furfurol entspricht 2,12 Tln. Nd., wenn ca. 0,2 g Nd. erhalten wurden. 1 Tl. Furfurol entspricht im Mittel 2,05 Tln. Nd., wenn ca. 0,05—0,1 g Nd. erhalten wurde. 1 Teil Furfurol entspricht im Mittel 1,98 Teilen Nd., wenn ca. 0,025 g Nd. erhalten wurde. Die theoretisch berechnete Menge 2,187 Tle. Nd. für 1 Tl. Furfurol wurde niemals erhalten, da das Kondensationsprod. nicht ganz unl. in W. ist, wie dies auch die meist auftretende schwach grünliche Färbung des Waschwassers beweist, ferner wohl auch deshalb, weil das Prod. Wasserstoff zu verlieren scheint. (Chem.-Ztg. 18. 966—68. 27/6.)

SACHSSE.

J. von Schröder, *Untersuchungen über den Wassergehalt der gebräuchlichsten Gerbmateriakien*. Schon vor längerer Zeit hat Vf. die Wassergehalte der gebräuchlichsten Gerbmateriakien im „lagertrockenen“ Zustande, d. h. beim Aufbewahren in ungeheizten, den Lagerräumen und Rindenschuppen der Gerber künstlich nachgebildeten Räumen von Monat zu Monat kontrolliert, aus den erhaltenen Zahlen Jahresmittel und größte Abweichungen berechnet, um mit Hilfe dieser Werte den Gerbstoffgehalt eines zu untersuchenden Gerbmateriak zuverläßig auf den Gerbstoffgehalt bei mittlerem Wassergehalt umrechnen zu können. Auf Grund eines außerordentlich umfangreichen Zahlenmaterials stellt Vf. folgende Mittelwerte und höchste Abweichungen der Analysenpraxis zur Verfügung (s. Tabelle auf folgender Seite).

Der Wassergehalt der Gerbmateriakien im Laufe des Jahres schwankt also rund von 3—5%, und es beträgt die mittlere Schwankung in runder Zahl nur 4%. Berechnet man alle Gerbstoffgehalte auf vorstehende mittlere Wassergehalte, so greift man selten um 3% zu hoch oder zu tief. Durchschnittlich wird man den Wasser-

	Mittlerer Wassergehalt in Prozenten	Größte Abweichung vom Mittelwerte nach den Monatsmitteln in Prozenten.	
		+	—
Sumach	12,0	2,28	2,80
Algarobilla	12,5	1,22	1,77
Eichenlohe	13,0	2,52	2,06
Myrobalanen	13,0	1,96	1,88
Dividivi	13,5	2,12	2,03
Fichtenlohe	14,5	3,12	2,14
Valonen	14,5	2,08	1,75
Mimosenrinde	14,5	1,71	1,66
Quebrachoholz	14,5	2,24	2,47
Rove	15,0	1,35	1,38
Knoppenn	16,5	2,65	1,83

gehalt im Sommer um 2% zu hoch, im Winter und Spätherbst um 2% zu niedrig annehmen; für die Praxis genügt die Umrechnung auf den mittleren Wassergehalt. (DINGL. Pol. J. 292. 284—87. Tharaud. Chem. Lab. d. Forstakademie.) HEFELM.

F. Schaffer, *Die Anwendung der eudiometrischen Methode zur Untersuchung von Milch, Wasser und Lab für Käseerzeugnisse.* Das Gefäß *a* ist durch den Glas-

stöpsel *b* hermetisch verschlossen; letzterer steht mit einer Hahnbürette *c*, die in Kubikzentimeter eingeteilt ist, und mit der Glaskugel *e* in Verbindung. Das Gefäß *a* mit der 100 ccm-Marke bei *m* ist aus Glas oder Metall hergestellt; *c* fasst 10—30 ccm. Man sterilisiert *a* vor dem Gebrauche oder wäscht es mit Normal-Sodalsg. oder konz. H_2SO_4 gut aus und entfernt die letzteren durch Ausspülen mit gekochtem W. Darauf füllt man bis zur Marke Milch ein u. stellt den Apparat in ein Wasserbad, das man auf 38° erhält. Das Röhrensystem beschickt man mit einer antiseptischen und gefärbten Fl. (etwa 0,5% ige mit Säurefuchsin versetzte Schwefelsäure), die man sich bis zu den Marken *n* und *i* einstellen lässt. Das Röhrenchen *bn* reicht in die Bürette *c* etwas weiter herein, als das Röhrenchen nach der Kugel *e* am Fuße von *c* abzweigt. Reine normale Milch liefert innerhalb 12 Stunden keine nennenswerten Mengen von Gas. Labfl. untersucht man in der gleichen Weise. Dem zu untersuchenden W. setzt man auf 75 ccm 25 ccm sterilisierte Milch zu. So z. B. gaben 11 Milchproben 0—24 ccm Gas (eine mit dem Bac. Guillebeau infizierte sogar 82 ccm), 5 Labsorten 3,2—44 u. 22 Wasserproben 3—30 ccm Gas. (Landw. Jahrb. Schweiz 1893; Milch-Ztg. 23. 349. 2/6. Bern.)

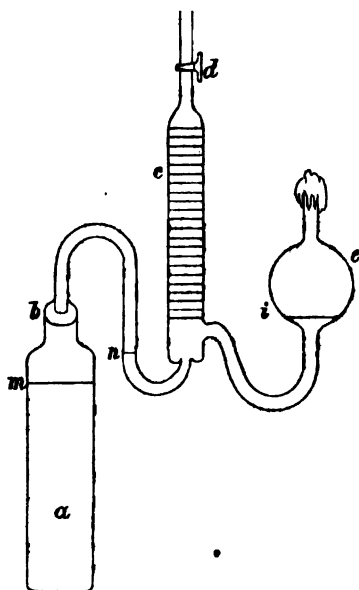


Fig. 12.

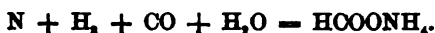
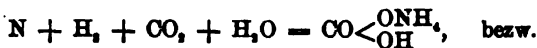
PROSKAUER.

Patente.

Chemische Fabrik auf Aktien, vorm. E. Schering, Berlin, Darstellung alkalischer, Eiweiß nicht koagulierender, antiseptischer Flüssigkeiten. Gewisse organ., weder ätzend, noch giftig wirkende Basen sind im stande, eine Anzahl der gebräuchlichsten Antiseptica zu lösen und in eine Form überzuführen, in der sie Eiweiß nicht mehr zu koagulieren vermögen. Derartige Basen sind: Äthylendiamin, Dimethyl-, Diäthyl-, Tetramethyl-, Tetraäthylendiamin, Piperazin und die aus Mono-, Di-, Epichlorhydrin und Ammoniak entstehenden Verbb., die in Leg. mit gleichen Teilen von Phenol, Kresol etc. oder Silbersalzen versetzt werden. (Patentbl. 15. 416. DRP. 74 634. 25/4. 93.)

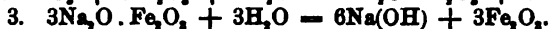
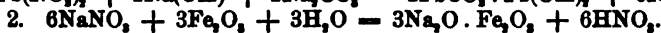
M. M. Rotten, Berlin, Kondensation des bei der unvollkommenen Verbrennung von Schwefelwasserstoff erzeugten gasförmigen Schwefels. Um den bei der unvollkommenen Verbrennung von Schwefelwasserstoff durch atmosphärische Luft erzeugten gasförmigen Schwefel aus den beigemengten Gasen wasserfrei und im flüssigen Zustande abzuscheiden, wird den letzteren so viel W. oder Wasserdampf allein oder mit Luft gemischt beigemengt, daß die Temperatur des flüssigen Schwefels erreicht wird, also eine Abkühlung der Gase bis auf etwa 150–120° eintritt. Die Gase läßt man dann zweckmäßig durch ein mit Verteilungskörpern (Röhrchen, Chamotte, oder Steinstückchen etc.) gefülltes und auf einer geeigneten Temperatur gehaltenes Gefäß streichen, um den Schwefelmolekülen Gelegenheit zu geben, sich zu Tropfen zu vereinigen. (Patentbl. 15. 433. DRP. 74 525. 17/3. 93.)

P. R. Vicomte de Lambilly, Nantes, Synthetische Darstellung von Ammoniak. Die Vereinigung von Stickstoff und Wasserstoff soll in Ggw. von Kontaksubstanz (Bimstein, Knochenkohle, Platinschwamm etc.) dadurch erleichtert werden, daß den genannten Gasen außer Wasserdampf noch Kohlensäure oder Kohlenoxyd beigemengt wird behufs Bildung von Ammoniumdicarbonat, bezw. -formiat:



Die Bildung dieser Salze erfolgt am reichlichsten bei 40–60° C. für das Dicarbonat und bei 80–130° C. für das Formiat. Die Gase erhält man am zweckmäßigsten, indem man Luft und Wasserdampf abwechselnd über glühenden Koks leitet u. aus dem so erhältlichen Gasgemisch je nach dem gewünschten Salz das Kohlenoxyd oder Kohlendioxyd entfernt. Die Leg. der im W. aufgefangenen Salze wird behufs Abscheidung des Ammoniaks über Kalk destilliert. (Patentbl. 15. 433. DRP. 74 275. 52/6. 93.)

G. Lunge, Zürich, und C. H. M. Lyte, London, Darstellung von Ätzalkalien und basischen Bleisalzen. Bleinitrat, durch Oxydation von rohem Blei und Lösen in Salpetersäure gewonnen, wird mit einem Alkalisalz (z. B. Na_2CO_3 oder NaCl) in Ggw. freien Alkalis gefällt und das neben dem basischen Bleisalz (z. B. basisches Bleicarbonat) gebildete Alkalinitrat dadurch in Ätzalkali und Salpetersäure zerlegt, daß es nach Maßgabe des Patentes Nr. 74 487 mit überschüssigem Eisenoxyd vermischt der Einwirkung eines erhitzten Gemisches von Luft und Dampf ausgesetzt und darauf mit h. W. behandelt wird:



Das Eisenoxyd wird zur Zerlegung einer neuen Menge Alkalinitrat verwendet, ebenso die Salpetersäure zum Auslösen einer neuen Menge Bleioxyd. (Patentbl. 15. 410. DRP. 74 534. 10/8. 93.)

**Alleinige Insertions-Anstalt
bei Rudolf Mosse
Annoncen-Expedition
für sämtliche Zeitungen
Deutschlands u. d. Auslande.**

Anzeigen.

**Insertions-Gebühren
für die
60 mm breite Petitzeile
20 Pfennige.**

Hamburg, Berlin, Breslau, Chemnitz, Cöln a. Rh., Dresden, Frankfurt a. M., Leipzig, Magdeburg, Mannheim, München, Nürnberg, Prag, Stuttgart, Wien, Zürich, London.

Platinschmelze und Platinaffinerie

der Tentelew'schen chemischen Fabrik bei St. Petersburg. [140]

Chemisch reines Platin in Barren, Blech, Draht (hart oder weich), Tiegel, Schalen, Konzentrationsgefäße für Schwefelsäure und sonstige Geräte, auch nach Zeichnung.

Platinbruch wird in Zahlung genommen. — Adresse:

Tentelew'sche chemische Fabrik, St. Petersburg.

**Ausstellung Erfurt 1893
grosse goldene Staatsmedaille.**

Glas-Apparate und -Instrumente

für Chemie und Technik.

Fritz Fischer & Röwer,

Stützerbach i. Thür.

[108]

Prompte
Bedienung

Thüringische Glasinstrumentenfabrik

von Alt, Eberhardt & Jäger,
Ilmenau in Thüringen.

Reelle
Preise

Eigene Hohlglashüttenwerke,

Glasschleiferei, Lampenbläsereien,

Thermometer- und Holzwarenfabriken — Mechanische Werkstatt,

◆ Schriftmalerei und Emaillieranstalt. ◆

Spezialität:

Grosse Glaskörper

(Glocken, Flaschen) bis 40 Liter Inhalt.

Apparate

für alle speziellen Untersuchungen der Technik.

Aräometer

amtlich geprüft für Wissenschaft und Technik,

Lager von **Glasgefässen**

für naturwissensch. Museen, Apotheken, Laboratorien.

Vollständige Einrichtungen von chemischen Laboratorien.

Naturwissenschaftliche Apparate und Utensilien.

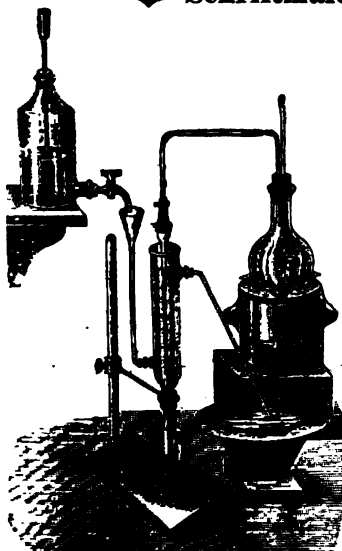
**Bakteriologische, gasanalytische,
bodenkundliche, chemische, physika-
lische u. mikroskopische Glasapparate.**

Amtlich geprüfte Thermometer aus Jenaer Normalglas,
sowie Kochflaschen u. Kochbecher aus Jenaer Geräteglas.

Chemische u. Ärztliche Thermometer

mit Prüfungsscheinen.

— Sämtliche Apparate werden auf das Exakteste
nach neuesten wissenschaftlich. Prinzipien
ausgeführt und vor dem Versand auf ihre Brauch-



J. B. Metzler'scher Verlag, Stuttgart.

Soeben erschien in unserem Verlag
und ist durch jede Buchhandlung zu
beziehen:

Sprengstoffe und Zündwaren.

Übersicht über die bis zum 26. Juni
1893 ausgegebenen

Deutsch. Patentschriften in Klasse 78.

Von

Dr. C. Häussermann,
o. Prof. an der Technischen Hochschule
Stuttgart.

Preis Mark 4.—. [145]

Amerika. [146]

Ein energischer Geschäftsmann mit
beträchtlichen Mitteln, seit 16 Jahren
selbständiger Apotheker u. Engros-
Droguist in New-York, **sucht Ver-
tretungen.** Offert. an **Georg Rau,**
617 Hudson Street, Hoboken N.-J.

Charpie Holzwole

liefert in guter Qualität pr. 50 Ko. zu
M 25.— die Fabrik von [147]

J. Zeller & Co., Sonthofen
Bayern.

Jute-Sackband,

4 fach bis 6 fach à 60 Pf. per Kilogr., 8 fach
bis 11 fach à 65 Pf. per Kilogr.

Sackcordel,

gute, starke Qualität à 75 Pf. per Kilogr.

Plombenschnur

zum Zubinden der Säcke, welche plom-
biert werden sollen, à 100 Pf. per Kilogr.

Näh-Bindfaden

zum Zunähen der Säcke à 110 Pf. per
Kilogr. liefern als Spezialität [188]

Brüder Holtschmidt,
Braunschweig. 67.

Japanlackfarbe,

peinture brillante du Japon,
schützt Holz und Metalle gegen atmo-
sphärische Einflüsse besser als Ölanstrich
oder Lacküberzug. [113]

Societät Molijn & Co., Rotterdam.

„Universal“-Knet- und Misch-Maschine.

Patent Werner-Pfleiderer. [93]



Schutzmarke.

**Beste Maschine für alle in der chemischen, phar-
maceutischen und keramischen Industrie vorkom-
menden Mischungen, Knetungen, Malazierungen,
Incorperierungen, Emulsionen etc.**

Ferner Spezialitäten:

**Walzwerke, Pressen, Pillenmaschinen,
Siebmaschinen etc.**

Werner & Pfleiderer,
Cannstatt — Berlin — Wien — Paris — London.

Pa. Referenzen. Patente in allen Ländern.

69 nur höchste Auszeichnungen. Chicago 1893: 2 Medaillen, 6 Diplome.

Prospekte gratis und franco. Versuche werden kostenlos vorgenommen.

Central-Blatt.

Vollständiges Repertorium
für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie.

Redaktion: Professor Dr. Rudolf Arendt
in Leipzig-Gohlis, Sidonienstrasse 7, I.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Dr. G. BODLÄNDER in Clausthal i/H. — Dr. E. FROMM in Freiburg i. B. — Dr. HEFELMANN in Dresden. — Prof. Dr. JANBECK in Agram. — Dr. RICH. JOS. MEYER in Berlin. — Dr. F. MUHLERT in Prag. — Prof. Dr. W. NEERST in Göttingen. — Prof. Dr. F. NIES in Hohenheim. — Prof. Dr. R. SACHSSE in Leipzig. — Dr. A. SAUER in Heidelberg. — Dr. V. WACHTER in Nördlingen. — Dr. A. WIETOL in St. Petersburg.

Verlag von LEOPOLD VOSS in HAMBURG, Hohe Bleichen 34.

2 LXV. Jahrgang (IV. Folge. VI. Jahrgang) Band II.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände.

Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben. Preis des Bandes 30 Mark.

Inhalt: Allgemeine und physikalische Chemie. Herbert Jackson, Beobachtungen über die Natur der Phosphoreszenz 225. — Francis C. Phillips, Unterss. über die Oxydationserscheinungen etc. von Gasen 225. — James Dewar, Zähigkeit fester Körper 226. — James Walker, Siedepunkte homologer Verbb. 226. — Berthelot, Das Prinzip der grössten Arbeit etc. 226. — F. Hoppe-Seyler, Die Diffusion von Gasen in Wasser 227.

Anorganische Chemie. A. E. Tutton, Die Krystallographie der normalen Sulfate von Kalium etc. 228. — Berthelot u. Vieille, Unterss. über einige Salze der Stickstoffwasserstoffsäure 228. — Theodor Salzer, Eigentümlich verunreinigte Phosphorsäure 228. — N. Békétoff, Haloidsalze des Cäsiums 229; Einwirkung von Wasserstoff auf Cäsiumoxyd 229. — S. Löwenthal, Chlor- und amidochromsaure Salze 230. — Edgar F. Smith u. Daniel L. Wallace, Doppelbromüre von Palladium 230. — Edgar F. Smith u. George W. Sargent, Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Molybdänsäure 231. — F. Kehrman u. E. Böhm, Komplexe anorganische Säuren 231.

Organische Chemie. J. Kitzing, Neue Darstellungsweise der α_1 - α_2 -Dimethyladipinsäuren 232. — Wilh. Massot, Kondensation von Methyläthylketon mit Malonsäure 232. — J. A. Roelofsen, Löslichkeit von Weinstein in Alkohol von verschiedenen Konzentrationen etc. 232. — H. B. Hill u. H. E. Sawyer, Dehydrochleimsäure aus δ -Methylbrenzschleimsäure 233. — Ernst Klebs, Diamidopropionsäure 233. — S. Ruhemann, Isopyrazolone 234. — B. Lepsius, Zur Esterbildung aromatischer Säuren 235. — A. Werner, Dinitrophenyläther von Oximen 235. — M. Carlson, Säuren aus dem Diäthylhydrin des Benzoylacetons 236. — C. Willgerodt, Über Jodoso- und Jodoverbb. des p-Dijodbenzols 237. — Br. Pawlewski, Zur Reduktion des p-Dinitrodiazamidobenzols 237. — Martin Freund, Über Dithiourazol etc. 237. — C. Walker, Die Kondensationsprodukte aromatischer Hydrazide des Acetessigesters 238. — Leo C. Urban u. Edward Kremers, Ketone aus Pinenderivaten 239; Die Mentholgruppe 239. — Moreau, Rotationsvermögen des Camphers etc. 239. — C. Engler, Zur Kenntnis der Ester und Amide der Pyridincarbonsäuren 240. — Giacomo Ciamician und P. Silber, Maclurin etc. 240. — C. Engler u. F. W. Bauer, Die Reduktionsprodukte des α -Methylpyridylketons etc. 241. — C. Engler u. A. Kronstein, Über Conhydrin etc. 241.

Gärungschemie und Bakteriologie. E. van Ermengem, Neues Verfahren der Gelfärbung von Bakterien 241. — A. Maassen, Zur Differenzierung einiger dem Vibrio der asiatischen Cholera verwandter Vibrionen etc. 242. — Pfuhl, Vorkommen des Vibrio

Metschnikovi in einem öffentlichen Wasserlauf 242. — L. Grimbert, Unters. von Wasser auf Typhusbacillen 243. — Claudio Fermi und Giuseppe Montesano, Dekomposition des Amygdalins durch Mikroorganismen 243. — A. Gottstein, Eine historische Bemerkung zu dem Aufsätze von Fermi und Montesano; „Über die Dekomposition des Amygdalins durch Mikroorganismen“ 243. — Heinrich Walliczek, Die baktericiden Eigenschaften der Gerbsäure 244.

Physiologische Chemie. Oscar Loew, Die Energie des lebenden Protoplasmas 244. — P. Kossowitsch, Fixieren die Algen freien Stickstoff? 244. — J. C. Costerus, Sachs' Jodprobe in den Tropen 244. — Max Cremer, Der Säureabbau des Glykogens 245; Hefe- und Leberzelle 245; Umlagerungen der Zuckerarten etc. 245; Demonstration des Hefeglykogens in den Zellen 245. — A. Petit u. P. Terrat, Chlor im Harn 246. — Karl Baisch, Die Kohlehydrate des normalen Harns 246. — Ernst Laves, Das Fett der Frauenmilch 247. — T. Araki, Die chemischen Änderungen der Lebensprozesse etc. 247. — F. Hoppe-Seyler, Bemerkungen zu der vorstehenden Mitteilung von Araki 247. — N. P. Schierbeck, Zu W. Ebstein's und C. Schulze's: Über die Einwirkung der Kohlensäure auf die diastatischen Fermente des Tierkörpers 248. — C. W. Latimer u. J. W. Warren, Zur Ptyalinogenfrage 248. — Dario Baldi, Einfluß des Bauchspeichels auf die Absorption der Fette 248; Bildung des Zuckers im tierischen Organismus 248. — Karl Schmitz, Eiweißfäulnis im Darne etc. 248; Die Beziehung der Salzsäure des Magensaftes zur Darmfäulnis 249. — Wolcott Gibbs u. Edward T. Reichert, Eine systematische Unters. der Einwirkung chemischer Verbb., die in bestimmten Beziehungen zu einander stehen, auf Tiere 250. — Alexander Fajans, Zersetzung von Tribromsalol etc. 250. — Peter Borissow, Die giftige Wirkung des Diamids des Dibenzyldiamids etc. 250.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie. V. K. Dédé, Reinigung der Abwässer etc. 251. — C. Steinmetz, Kurze Mitteilungen über einige Versuche zur Frage der fäulniswidrigen Eigenschaften der Kohlensäure 252. — Heinrich Trillioch, Brennen von Kaffee 252. — Fälschung der Nahrungsmittel in den Vereinigten Staaten 252. — Fälschungen in Belgien 252. — A. Lam, Fälschungen in Holland 252. — Van Hamel Roos, Verschiedene Fälschungen 253. — L. L'Hôte, Fälschung der Milch durch Entharmung 253.

Analytische Chemie. P. A. Boorsma, Über einige Indikatoren 254. — G. Lunge u. A. Lwoff, Nachweisung etc. sehr kleiner Mengen von Stickstoffsäuren 254. — Bericht über die bisherigen Arbeiten der vom Verein deutscher Eisenhüttenleute eingesetzten Kommission zur Einführung einheitlicher Untersuchungsmethoden 255. — J. A. Roelofsen, Die Jodabsorption einiger seltener fetter Öle 255. — Arthur Bornträger, Nochmals zur Kontrollierung der Fehling'schen Lösung 256. — Béla v. Bittó, Die Bestimmung des Lecithingehaltes der Pflanzen 256. — Seyda und Woy, Vergleichung der bei Prüfung von Butter auf Margarinezusatz üblichen chemisch-analytischen Methoden 256. — A. H. Pareau u. J. J. Hofmann, Eine Unters. auf Ptomaine anlässlich einer Fleischvergiftung 257. — R. Lezé u. E. Hilsont, Die Labprobe der Milch 257. — Rob. Henriques, Analytische Unters. von Kautschukwaren 258.

Technische Chemie. F. Förster, Einwirkung von Säuren auf Glas 258; Erscheinungen bei der Verwitterung der Gläser etc. 258. — W. Thomason, Analyse einer Probe alter Schlacke 258. — J. L. Beeson, Eine Unters. der Bestandteile der Knoten etc. des Zuckerrohrs 258. — Max Barth u. Luib, Zur Richtigstellung der Tabelle über die elsaaflothringischen statistischen Mostunters. etc. 259. — W. Percy Wilkinson, Der Zucker- und Säuregehalt der Moste von Victoria etc. 259. — J. Effront, Einfluß der Fluorverbb. auf Bierhefe 259. — F. Thiess, Verwendung von „Masut“, Naphtarückständen für Heizzwecke in Rußland 259. — F. Bredel, Wassergas in Amerika 260. — Heinrich Tichauer, Unters. über Stickstoffgehalt etc. bei der trockenen Destillation verschiedener Brennstoffe 260. — Adrew Pears jun., In England produzierte Jutefaser 261. — Preisausschreiben 261. — S. Apple, Klebstift 262.

Patente 262.

Namenregister.

- | | | | |
|---------------------|-----------------------|---------------------|-----------------------|
| Apple, S. 262. | Borissow, P. 250. | Fajans, A. 250. | Hoppe-Seyler, F. 227. |
| Araki, T. 247. | Bornträger, A. 256. | Fermi, C. 248. | 247. |
| Baisch, K. 246. | Bredel, F. 260. | Förster, F. 258. | Jackson, H. 225. |
| Baldi, D. 248. | Carlson, M. 236. | Freund, M. 237. | Kehrmann, F. 231. |
| Barth, M. 259. | Clamicián, G. 240. | Gibbs, W. 250. | Kitsing, J. 232. |
| Bauer, F. W. 241. | Costerus, J. C. 244. | Gottstein, A. 243. | Klebs, E. 233. |
| Beeson, J. L. 258. | Cremer, M. 245. | Grimbert, L. 243. | Kossowitsch, P. 244. |
| Békétóff, N. 229. | Dédé, V. K. 251. | Henriques, R. 258. | Kremers, E. 239. |
| Berthelot 226. 228. | Dewar, J. 226. | Hill, H. B. 233. | Kronstein, A. 241. |
| Bittó, B. v. 256. | Effront, J. 259. | Hilsont, E. 257. | Lam, A. 252. |
| Böhm, E. 231. | Engler, C. 240. 241. | Hofmann, J. J. 257. | Latimer, C. W. 248. |
| Boorsma, P. A. 254. | Ermengem, E. van 241. | L'Hôte, L. 253. | Laves, E. 247. |

Chemisches Central-Blatt.

1894 Band II.

Nr. 5.

1. August.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Herbert Jackson, *Beobachtungen über die Natur der Phosphoreszenz*. Mit Hilfe der schnell hohe Vakua erzeugenden Pumpe von FLEUSS gelingt es, die Erscheinungen der Phosphoreszenz leicht der Beobachtung zugänglich zu machen. Nicht immer darf die Phosphoreszenz auf Verunreinigungen der untersuchten Körper zurückgeführt werden. Die Erscheinungen der Fluoreszenz, der Phosphoreszenz an der Luft bei Belichtung und der Phosphoreszenz einer Substanz in einem Vakuum unter dem Einfluß elektrischer Entladungen sind von gleicher Natur. Diese Erscheinungen rühren her von einer Reaktion der Substanzen auf strahlende Energie, die sich nach Art des Lichtes in Schwingungen von kurzen Wellenlängen fortpflanzt. Diese Schwingungen, die von der Elektrode ausgehen, erregen das Gas in der Röhre und erzeugen dessen sichtbares Licht. Einige phosphoreszierende Körper reagieren auf dieses Licht; andere aber werden nur durch Schwingungen von sehr kurzer Wellenlänge erregt, für welche die Luft undurchsichtig ist, und diese Körper phosphoreszieren deshalb nur in starken Vakuen. Diese Schlüsse wurden aus Beobachtungen gezogen, bei denen elektrische Entladungen auf phosphoreszierende Körper wirkten, die sich im Brennpunkte einer Quarzlinse befanden, sowie aus dem Verhalten von Substanzen innerhalb eines mit einem Quarzfenster versehenen Vakuums und außerhalb eines solchen. (London Chem. Soc. [7/6.*]; Chem. News 69. 307. 29/6.) BODL.

Francis C. Phillips, *Untersuchungen über die Oxydationserscheinungen und die chemischen Eigenschaften von Gasen* (Forts. von S. 5). Dem Naturgas von Allegheny fehlt der Wasserstoff vollständig, und das erklärt die Schwierigkeit, das Gas für Gas- kraftmaschinen zu verwenden. Auch Olefine sind in dem Gase nicht vorhanden und daher rührt dessen geringe Leuchtkraft; es fehlen gleichfalls Acetylen und Allylen und Kohlenoxyd. Schwefelverbb. sind nur in sehr geringer Menge vorhanden. Stickstoff ist immer vorhanden; zuweilen in Mengen bis zu 15%; Sauerstoff kommt in Spuren vor, CO, ist immer zugegen. Zuweilen tritt NH₃ auf. Die Hauptmenge des Naturgases besteht aus einem Gemisch von Methan mit Äthan, deren Mengen zwischen 84,26 u. 97,70%, variieren; das Verhältnis von Äthan zu Methan schwankt zwischen 1:1 u. 1:9. Die Zus. der Gase aus benachbarten Quellen zeigt so große Unterschiede, daß die Herkunft der Gase aus einem gemeinsamen großen Reservoir unwahrscheinlich ist. — Bei Besprechung der über die Entstehung des Naturgases und des Petroleums aufgestellten Hypothesen kommt der Vf. zu dem Schlusse, daß die völlige Abwesenheit von Äthylen und Kohlenoxyd im Naturgas nicht mit der ENGLER'schen Hypothese vereinbar ist. Noch schwieriger läßt sich die Hypothese von MENDELEJEFF in Einklang bringen mit der Zus. des Naturgases, da bei der Einw. von W. auf Metallcarbid Wasserstoff in großen Mengen entstehen muß und dieses Gas im Naturgas nicht enthalten ist. Verss. über die Verwesung von Gras und anderen Pflanzenfasern unter W. ergaben, daß nach einer primären stürmischen Gasentwicklung, bei welcher hauptsächlich CO, u. Wasserstoff frei werden, eine sehr langsam verlaufende Zers. eintritt, bei welcher fast nur Grubengas entwickelt wird. Es ist dem Vf. wahrscheinlich, daß große Ansammlungen von Pflanzen, nachdem die erste stürmische Gasentwicklung beendet war, durch Bildung mächtiger sedimen-

tärer Schichten begraben werden konnten und dann erst unter sehr allmählicher Zers. in der Kälte das Material für das Petroleum u. das Naturgas lieferten. Animalische Reste dagegen unterliegen nach der Ansicht des Vfs. einer so schnellen Zerstörung, daß es nicht wahrscheinlich ist, daß sie von mächtigen Schichtenkomplexen bedeckt werden konnten, ehe sie vollständig vernichtet waren. (Amer. Chem. J. 16. 406 bis 428. Juni.)

BODLÄNDER.

James Dewar, *Notiz über die Zähigkeit fester Körper*. In einem Stahlblock befand sich eine Bohrung, in welcher feste Körper durch einen Stahlstempel gepresst wurden. Am Boden der weiteren Bohrung befand sich eine engere von $\frac{1}{16}$ Zoll Durchmesser und $\frac{1}{2}$ Zoll Länge. Die festen Stoffe wurden einem Druck bis zu 60 Tons auf den Quadratzoll unterworfen, und dabei zeigte sich zwischen den untersuchten Stoffen ein Unterschied, in dem einzelne derselben schon bei 40 Tons als zusammenhängender Draht aus der engen Bohrung herausgepresst werden, während andere keine Spur von Verflüssigung zeigen und explosionsartig durch die enge Öffnung herausgeschleudert werden. Folgende Substanzen, unter denen die krystallwasserhaltigen durch „aq“ bezeichnet sind, flossen drahtförmig aus der Öffnung: Natriumsulfat aq., Natriumcarbonat aq., Natriumthiosulfat aq., Magnesiumchlorid aq., Ferrosulfat aq., Chlorammonium, Chlor-, Brom-, Jod- und Cyankalium, Nitrate von Ammonium, Kalium u. Silber, Strontiumchlorid aq., Aluminiumsulfat aq., Ätznatron, Oxalsäure aq., Natriumacetat, Calciumchlorid (langsam), Acetamid (langsam), Bleiacetat (langsam), Benzoesäure (langsam), Graphit (leicht, spröder Draht), Jod (leicht, langer zusammenhängender Draht), Harnstoff (leicht) Anthrachinon (sehr schwer, spröde). Nicht zusammenhängend wurden ausgetrieben: Natriumphosphat aq., Borax aq., Alaune, Natriumnitrat, Chloride von Natrium, Lithium, Zink und Quecksilber, Mangansulfid aq., Ammoniumsulfat, Natriumoxalat, Ferrooxalat, Seignettesalz, Arsentrioxyd, Ferrocyanalkalium, Natriumacetat aq., Nitrate von Barium u. Strontium, Ätzkali, trockenes Carbonat und Sulfat von Natrium, trockenes Aluminiumsulfid, Zucker, Stärke und Naphtalin. — Der Vf. will den Druck, der für jede Substanz zur Hervorrufung eines zusammenhängenden Ausfließens mit bestimmter Geschwindigkeit nötig ist, feststellen. Die Ausfließgeschwindigkeit des Rhodan ammoniums bei 60 Tons Druck beträgt etwa einen Zoll in der Minute. (London Chem. Soc. [7/6.]; Chem. News 69. 307. 29/6.)

BODLÄNDER.

James Walker, *Siedepunkte homologer Verbindungen*. II. Teil. (Forts. von 94. I. 757.) Die Formel:

$$T = aMb$$

wurde mit befriedigendem Ergebnis angewandt zur Berechnung der K. in den Reihen der Fettsäuren, ihrer Äther, der normalen KW-stoffe, der normalen Alkylchloride u. anderer Stoffe. Die einzigen deutlichen Abweichungen zeigen sich in den Reihen der Alkylbromide u. Alkyljodide. Die Formel gilt auch für die K. bei anderen Drucken als dem atmosphärischen, wobei nur die Konstante a sich mit dem Druck ändert. Die Konstanz von b bei wechselnden Drucken beweist, daß in einer homologen Reihe das Verhältnis der absoluten Siedetemperaturen bei zwei verschiedenen Drucken für alle Glieder der Reihe das gleiche ist. Dies wurde durch die empirischen Daten bestätigt. (London Chem. Soc. [7/6.*]; Chem. News 69. 308. 29/6.)

BODL.

Berthelot, *Das Prinzip der größten Arbeit und die Entropie*. Um die eigentliche chemische Wärme einer Rk. zu bestimmen, muß man, wie der Vf. gezeigt hat, von der Bruttowärme in Abrechnung bringen oder ihr zuzählen die Wärmemenge, die zur Leistung mechanischer Arbeit, sowie zum Schmelzen und zur Verflüchtigung verwendet worden ist, sowie die Wärme, die bei Nebenreaktionen auftritt, die durch die üblichen Formeln der Rkk. nicht berücksichtigt werden, und endlich die bei um-

kehrbaren Zersetzungen, d. h. bei Dissociationen bei konstanter Temperatur aus der Umgebung aufgenommenen Wärmemengen. Die Einwendungen, die auf Grund empirischer Thatsachen gegen des Vf. Gesetz der größten Arbeit erhoben worden sind, berücksichtigt der Vf. nicht im einzelnen, da sie meist auf falschen Beobachtungen oder mangelhaftem Verständnis dessen beruhen, was der Vf. durch sein Gesetz zum Ausdruck hat bringen wollen. Das Gesetz der größten Arbeit besagt, daß von zwei möglichen Rkk. diejenige eintritt, bei der die größte Menge chemischer Wärme entwickelt wird. Dieses Gesetz steht in den meisten Fällen nicht im Widerspruch mit den Forderungen, die aus den Gesetzen der Thermodynamik und dem Begriff der Entropie abgeleitet werden. Für feste Körper und beim absoluten Nullpunkt der Temperatur sind die Ergebnisse die gleichen und auch für den gasförmigen Zustand gelten sie beim absoluten Nullpunkt, wenn man annimmt, daß die Körper vollkommene Gase seien, und daß die spezifischen Wärmen der festen oder gasförmigen Verbh. genau gleich der Summe der spezifischen Wärmen der Elemente seien, was sehr angenähert zutrifft. Bei höheren Temperaturen bewirkt die in die Berechnung der Entropie eingehende Berücksichtigung der Veränderung der spezifischen Wärmen mit der Temperatur, daß die thermodynamische Berechnung zu anderen Folgerungen führt als die auf dem Gesetz der größten Arbeit beruhende. Der Vf. führt beide Berechnungsweisen für die Rkk. zwischen Halogenen u. Haloiden nach dem Typus:



durch, und findet, daß die Unterschiede so minimal sind, daß sie möglicherweise auf Beobachtungsfehlern beruhen. Hierzu kommt, daß für die Berechnung der Entropieveränderung meist die Daten fehlen und daß, wenn sie vorhanden sind, die Berechnung sehr umständlich ist, während vom Gesetz der größten Arbeit aus äußerst wahrscheinliche Resultate sehr schnell gewonnen werden können. — Das Prinzip der größten Arbeit hat aber eine weniger allgemeine Geltung als das Gesetz der Zunahme der Entropie; denn dieses umfaßt die Körper in ihren verschiedenen physikalischen Zuständen u. gilt auch für die im Zustande der Dissociation befindlichen Systeme. Dagegen ist die Anwendbarkeit des Gesetzes der Entropiezunahme deshalb eine beschränktere, weil sich nur für solche Fälle, in denen die Entropie sich berechnen läßt oder für umkehrbare Rkk. aus dem Gesetze mit der Erfahrung vergleichbare Folgerungen ziehen lassen. Auf dem Gebiete der Dissociationserscheinungen liegt die hauptsächliche Bedeutung des Entropiebegriffes und hier lassen sich aus ihm Erkenntnisse ableiten, zu denen das Gesetz der maximalen Arbeit in seiner ursprünglichen Gestalt nicht hätte führen können. (C. r. 118. 1378—92. [18/6.*].) BODLÄNDER.

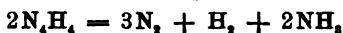
F. Hoppe-Seyler, *Die Diffusion von Gasen in Wasser*. Bei einigen früher (92. II. 774) gemeinsam mit DUNCAN ausgeführten Versuchen wurde gefunden, daß die atmosphärische Luft, bei gewöhnlichem Barometerstande und mittleren Temperaturen an der freien Oberfläche mit einer im übrigen abgeschlossenen Wassermasse in Berührung gebracht, mit solcher Langsamkeit in dieselbe eindringt, daß nach 14-tägigem Kontakte die noch nicht 1 m hohe Wassersäule in ihren unteren Schichten kaum zur Hälfte mit absorbiertem O und N gesättigt war, und daß außerdem diese sehr geringe Geschwindigkeit des Eindringens der Gasmoleküle in das W. mit dem Fortschreiten der Sättigung der Lsg. noch mehr und mehr abnahm. Vf. hat nun diese Vers. fortgesetzt u. ihre Ergebnisse im wesentlichen bestätigt gefunden. Die Tiefen der Seen u. Meere würden ein reiches Tierleben nicht beherbergen, u. die Organismen würden nicht existieren können, wenn die Diffusion des O in ruhender Fl. allein das Gas ihnen zuführen sollte. Am wahrscheinlichsten ist es, daß die sich an der Oberfläche bildende gasreiche Schicht des W. ein höheres D. besitzt, sich dementsprechend nach abwärts senkt und so die Versorgung tieferer Schichten mit O übernimmt. (Ztschr. physiol. Chem. 19. 411—21. 23/6.)

SACHSSE.

Anorganische Chemie.

A. E. Tutton, *Die Krystallographie der normalen Sulfate von Kalium, Rubidium und Caesium*. In allen geometrischen und physikalischen Eigenschaften der drei vollkommen isomorphen Sulfate zeigt sich eine regelmäßige Veränderung vom Kalium über Rubidium zum Caesium, und zwar so, daß das Rubidiumsulfat dem Kaliumsulfat näher steht, als dem Caesiumsulfat. Dies gilt für die Löslichkeit, den Habitus der Krystalle, D derselben, die Winkel und die Axenverhältnisse, indem bei steigendem Atomgewicht $a:b$ ab-, $c:b$ zunimmt; eine regelmäßige Zunahme mit steigendem Molekulargewicht erfahren ferner die „topischen Axen“ von MUTHMANN, das Brechungsvermögen, sowie die Molekularrefraktion und -dispersion. Die Koeffizienten der kubischen Ausdehnung, sowie die Spaltbarkeit sind für alle drei Sulfate gleich. Die Verminderung der optischen Elastizität ist beim Übergang von einem Salz zum anderen auf den Axen a und b nahezu gleich, auf c sehr viel geringer, und daraus entspringt es, daß das Kaliumsulfat positive, das Caesiumsulfat negative u. das Rubidiumsulfat sehr schwache Doppelbrechung zeigt, indem bei diesem die mittlere optische Elastizität in der Richtung der c -Achse fast ebenso groß ist, wie in der Richtung der b - und a -Achse. Beim Erwärmen nimmt die optische Elastizität auf der c -Achse am meisten zu, und daher rührt es, daß bei 40° das Rubidiumsulfat für rotes, bei 65° für violettes Licht einaxig wird, während bei weiterer Erwärmung die Axenebene sich um 90° dreht. (London Chem. Soc. [7/6.*]; Chem. News 69. 305—7. 29/6.) BODL.

Berthelot u. Vieille, *Untersuchungen über einige Salze der Stickstoffwasserstoffsäure*. Der Druck, welcher vom Stickstoffammonium, N_4H_4 , bei der Explosion ausgeübt wird, ist sehr nahe demjenigen gleich, welchen das französische, rauchschwache Armeepulver ausübt. Die Untersuchung der Verbrennungsgase ergab, daß hauptsächlich ein Zerfall nach der Gleichung:



stattfindet; nur 11—20% des im Stickstoffammonium enthaltenen NH_3 zerfallen in Stickstoff und Wasserstoff. Dieser Umstand trägt zur starken Explosivkraft der Verbindung bei, weil der Zerfall des gesamten Ammoniaks in Stickstoff und Wasserstoff so viel Wärme absorbieren würde, daß trotz der Vergrößerung des Gasvolumens der Druck erheblich kleiner werden würde. Die Temperatur bei der Explosion läßt sich aus dem Druck und der Zus. der Explosivprodd. zu 1350 — 1500° berechnen. Ein Kilogramm des Salzes entwickelt 1148 l Gas von 0° und 760 mm; es ist die größte bisher beobachtete Gasmenge, die ein Sprengstoff entwickelt. Das *Mercurisalz der Stickstoffwasserstoffsäure*, N_4Hg , wurde durch Neutralisation der letzteren mit gelbem Quecksilberoxyd bereitet. Es ist in W. l. und bildet lange weiße Nadeln; es ist heftig explosiv, und die damit begonnenen Unters. konnten eines Unfalls wegen nicht zu Ende geführt werden. Das Salz scheint ein dem Knallquecksilber analoges Verhalten zu haben. Das durch Fällung von Stickstoffwasserstoffsäure durch Merkuronitrat dargestellte *Merkurosalt der Stickstoffwasserstoffsäure*, N_4Hg , ist gleichfalls dem Knallquecksilber sehr ähnlich und explodiert mit äußerster Geschwindigkeit. Der Druck, den es bei der Explosion ausübt, ist dem des gewöhnlichen Pulvers ähnlich. Die Zersetzungsprodd. sind Quecksilber, Stickstoff und geringe Mengen CO_2 , CO und H_2 . Die Temperatur während der Explosion beträgt 2700° . Die Zersetzungswärme eines Grammoleküls der Verb. N_4Hg , (484 g) ist $+144,6$ Cal. (Ann. Chim. Phys. [7.] 2. 339—51. Juli.)

BODLÄNDER.

Theodor Salzer, *Über die eigentümlich verunreinigte Phosphorsäure*. Vf. hält seine Vermutung, daß die in der Phosphorsäure aufgefundene fremde Säure (94. I.

1096. 1097) mit keiner der bis jetzt bekannten Alkylphosphorsäuren identisch sei, aufrecht. Am meisten ähnelt sie der acetopyrophosphorigen Säure (MENTSCHUTKIN's), unterscheidet sich aber von derselben dadurch, daß sie kein sich rasch schwärzendes Silbersalz liefert. Es ist möglich, daß selbst bei der gewöhnlichen Darstellung der H_2PO_4 ein Essigsäurederivat gebildet werden kann, weil H_2SO_4 oft aus der Rohsäure durch Bariumacetat ausgefällt wird, ehe H_2PO_4 entfernt wird. Es wäre dann die Möglichkeit der Bildung obiger acetopyrophosphorigen Säure und ihres Oxydationsproduktes der Acetylpyrophosphorsäure nicht ausgeschlossen. Die die Phosphorsäure verunreinigende Säure braucht auf je 1 Mol. gebildeter Essigsäure 1 Mol. O_2 , was nur für die acetophosphorige Säure stimmen würde. Dem Vf. ist es auch gelungen, die Menge des Phosphats in dem Na-Salz der Säure zu bestimmen, so daß die Formel dieses Salzes etwa $P_2O_5Na_2(C_2H_3O) + 6H_2O$ sein würde. (Pharm. Ztg. 39. 450. 27/6. [23/6.] Worms.) PROSKAUER.

H. Békétóff, *Haloidsalze des Cäsiums*. Vf. hat sich namentlich mit den thermischen Verhältnissen des Jodcäsiums beschäftigt. Für die Bildung dieses Salzes aus den Elementen ergeben sich:



Die Lösungswärme, 1 Mol. $CsJ = 260$, beträgt -8164 cal. Addiert man diese Zahl zu der Bildungswärme des gelösten Salzes, so erhält man als Bildungswärme des festen Salzes aus den Elementen $+86\,564$ cal., eine Zahl, die selbst höher ist, als die betreffende Zahl für Jodkalium, $+80\,130$ nach THOMSEN. Das D. des Jodcäsiums ist 4,5227. Da das Molekulargewicht 260 ist, so ergibt sich als Molekularvolum 57,5. Das Atomvolum des metallischen Cäsiums ist 70,7, das des Jods 25,6, die Summe beider daher 96,3. Aus diesen Daten berechnet sich eine Volumkontraktion während der Verb. von 40,3%, und diese ist stärker, als bei dem Jodkalium, wo sie nur 22% beträgt. Dieser Unterschied in der Kontraktion während der Verb. beider Alkalimetalle mit Jod erklärt sich nicht allein durch die größere Bildungswärme des Jodcäsiums gegenüber dem Jodkalium, sondern auch durch das Verhältnis zwischen den Atomgewichten der Komponenten. Während dieses Verhältnis bei dem Jodcäsium der Einheit nahe $\frac{133}{127}$ ist, entfernt er sich davon bei dem Jodkalium

$\frac{39}{127}$. Vf. sieht darin eine neue Bestätigung seiner Regel über den Einfluß der Atomgewichte auf die chemische Verbindungsenergie. Vf. hat auch die Lösungswärme des Bromcäsiums bestimmt, und dieselbe für das Mol. $= 213 = -6300$ gefunden. Addiert man diese Zahl zu der Bildungswärme des gelösten Salzes $= 93\,500$ cal., so erhält man die Bildungswärme des festen Salzes aus den Elementen $= 99\,800$ cal. Auch diese Zahlen sind höher, als die entsprechenden Zahlen für das Kalium, die nach THOMSEN 90 230 für das gelöste Salz und 95 300 für das feste Salz sind. Auch dieses Resultat war nach den Anschauungen des Vfs. vorauszusehen. (Bull. Acad. St. Pétersb. [4.] 2. 197—99. März. [14/4.* 93].) SACHSSE.

H. Békétóff, *Einwirkung von Wasserstoff auf Cäsiumoxyd*. Durch frühere Unters. hat Vf. gefunden, daß der H auf die wasserfreien Oxyde der Alkalimetalle reduzierend wirkt, die Hälfte des Metalles im Mol. frei macht und ein Mol. Hydroxyd bildet. Diese Rk., die man nach gewissen Gesichtspunkten, d. h. nach dem Verhältnis der Atomgewichte der Metalle zu den Äquivalentgewichten des Sauerstoffs, voraussehen konnte, muß sich um so leichter vollziehen, je höher die Atomgewichte der Metalle werden. Die Erfahrung hat dies bestätigt, denn von allen Alkalioxyden wird nur das Lithiumoxyd nicht von dem Wasserstoff reduziert, und zwar ist hier gerade das Atomgewicht am kleinsten und dem Äquivalentgewichte Sauerstoff fast

gleich. Bei dem Cäsiumoxyd konnte man dagegen umgekehrt eine leichte Reduktion erwarten, wie auch durch den Vers. bestätigt wurde, denn die Rk. $2\text{Cs}_2\text{O} + \text{H}_2 = 2\text{CsHO} + \text{Cs}$, erfolgt merkwürdigerweise schon bei gewöhnlicher Temperatur, wenn man Stücke von Cs_2O in eine Atmosphäre von H hineinwirft. (Bull. Acad. St. Pétersb. [4.] 2. 247—49. März. [16/9.* 93.])
SACHSSE.

S. Löwenthal, Zur Kenntnis der chlor- und amidochromsauren Salze. Chlorchromsaure Salze. Chlorchromsaures Ammonium wurde bereits von PELIGOT aus Chromacichlorid u. wssg. Salmiaklg. dargestellt. Chlorchromsaures Lithium, LiClCrO_3 , entsteht durch Einw. von Chromacichlorid auf Lithiumchromat in wssg. Lsg. Das aus schwach salzsaurem W. umkrystallisierte Salz bildet gelbrote, glänzende, blätterige Krystalle des monoklinen Systems (krystallographische Messung). Chlorchromsaures Magnesium, $\text{MgCl}_2(\text{CrO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, wurde aus Magnesiumchlorid und Chromacichlorid nach PELIGOT's Vorschrift gewonnen. Versucht man, das Salz in Anlehnung an die Methode von PRAETORIUS aus einer konz. Magnesiumchloridlösung mit fester Chromsäure unter Zusatz von etwas Eisessig darzustellen, so erhält man rot bis rotbraune Krystalle, welche nur 5 Mol. W. enthalten. Chlorchromsaures Zink, $\text{ZnCl}_2(\text{CrO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, wurde von PRAETORIUS aus Zinkcarbonat, wssg. Chromsäure und Chromacichlorid, vom Vf. durch Versetzen einer mit Eis gekühlten konz. Zinkchloridlsg. mit der berechneten Menge fester Chromsäure und etwas Eisessig erhalten. Das Salz ist sehr zersetzlich, kann nicht umkrystallisiert werden u. zieht W. an. Barium- u. Strontiumsalz konnten aus Metallchlorid und Chromsäure nicht erhalten werden.

Amidochromsaure Salze. Amidochromsaures Kalium wurde nach der von HENTZE angegebenen Methode mit zweckentsprechender Modifizierung des Apparates dargestellt. Krystallsystem monoklin (krystallographische Messung). Amidochromsaures Ammonium, $(\text{NH}_4)_2(\text{NH}_4)\text{CrO}_3$, gelbrote Krystalle, in W. ll. Krystallsystem monoklin (krystallographische Messung). Amidochromsaures Lithium. Purpurrote Krystalle in wohlausgebildeten Formen des triklinen Systems aus konz. ammoniakalischer Lsg., in W. und SS. ll. (krystallographische Messung). Bei der Darst. bildet sich, wie auch bei anderen Amidochromaten, ein braunes, in Säuren und Alkalien lösliches Nebenprodukt, welches nicht einheitlich zu sein scheint. Das reine Amidochromat des Magnesiums konnte nicht erhalten werden, weil die Darst. desselben infolge des hohen Wassergehaltes des krystallisierten Chlorchromates behindert wird; aus demselben Grunde mißlangen die Verss. zur Gewinnung des Zinksalzes. Durch Wechseltz. des Kaliumamidochromates mit Metallacetaten entstehen im allgemeinen die entsprechenden Metallchromate, oder es scheidet sich das Kaliumsalz unverändert aus. Nur beim Zusammenbringen der kalten konz., mit Essigsäure angesäuerten Lsg. von Kaliumamidochromat und Quecksilberacetat bildete sich ein rotgelber Nd., welcher als basisches Amidochromat der Zus. $\text{Hg}_2(\text{CrO}_3)_2 \cdot \text{NH}_3$ anzusehen ist, wenn gleich der Quecksilbergehalt bei verschiedenen Darstellungen etwas schwankte. — Außerdem wurde die Beobachtung gemacht, daß die amidochromsauren Salze mit Magnesiumsulfat Doppelsalze bilden, welche sich durch schön ausgebildete Krystalle auszeichnen, was im besonderen von dem Doppelsalz aus Kaliumamidochromat gilt. (Z. anorg. Chem. 6. 355—68. 27/6. [25/4.])
MEYER.

Edgar F. Smith u. Daniel L. Wallace, Doppelbromüre von Palladium. Die Methode zur Darst. dieser Verbb. war folgende: Sehr reines metallisches Palladium wurde in einem Gemisch von Salpetersäure und Bromwasserstoffsäure aufgelöst, der Rückstand mit Bromwasserstoffsäure befeuchtet und auf dem Wasserbade wiederholt zur Trockne eingedampft. Gewogene Quantitäten des auf diese Weise erhaltenen rotbraunen Palladiumbromüres wurden mit äquivalenten Mengen der metallischen Bromide in bromwasserstoffhaltigem W. aufgelöst. Beim Abdampfen der Lösung wurden krystallinische Rückstände erhalten, welche aus W. umkrystallisiert wurden.

Kalium-Palladiumbromür, K_2PdBr_4 , scheidet sich aus wassg. Lsg. in rötlich-braunen Nadeln ab. Bei den erfolglosen Verss., aus diesem Salz durch Bromaddition das Salz K_2PdBr_4 zu erhalten, schieden sich lange, dunkelbraune, glänzende Nadeln von $K_2PdBr_4 + 2H_2O$ ab, welche ihr Krystallwasser schnell verlieren und undurchsichtig werden.

Ammonium-Palladiumbromür, $(NH_4)_2PdBr_4$, krystallisiert in schönen, großen, olivenbraunen Krystallen von anscheinend orthorhombischem Habitus. Dieses Salz ist, ebenso wie das Kaliumsalz, wasserfrei und sehr beständig u. soll für eine Neubestimmung des Palladiumatomgewichtes benutzt werden.

Natrium-Palladiumbromür scheidet sich in großen, tiefrot gefärbten, äußerst zerfließlichen Tafeln ab, wenn die äquivalente Mengen von Natrium- u. Palladiumbromid enthaltende Lsg. im Vakuum über konz. Schwefelsäure verdunstet. Das Salz hat vielleicht die Zus. $Na_2PdBr_4 + 4\frac{1}{2}H_2O$.

Strontium-Palladiumbromür, $SrPdBr_4 + 6H_2O$, krystallisiert in kurzen, schwarzen, luftbeständigen Prismen.

Mangan-Palladiumbromür, $MnPdBr_4 + 7H_2O$, ist, wie die beiden vorhergehenden Salze, in W. sl. Die Krystalle sind mattschwarz; ihre Form gleicht der des Ammoniumsalzes. (Z. anorg. Ch. 6. 380—83. 27/6. [25/4]. Univ. v. Pennsylvanien.) MEYER.

Edgar F. Smith u. George W. Sargent, *Über die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Molybdänsäure*. PIUTTI erhielt die Verb. $MoCl_5 \cdot POCl_3$ in grüngefärbten Krystallen, als er Molybdänsäure u. Phosphorpentachlorid im zugeschmolzenen Rohre erhitze. Der Versuch wurde von den Vffn. unter wenig modifizierten Bedingungen wiederholt. 1,5 g MoO_3 und 10 g PCl_5 wurden im geschlossenen und mit Chlor gefüllten Rohr auf 175° erhitzt. Bei der Destillation des Rohrinhaltes im Chlorstrom ging zuerst Phosphoroxychlorid über, und später sublimierten grünlich-schwarze Krystalle, welche eine Verb. von einem Mol. $MoCl_5$ mit einem Mol. PCl_5 sind, also $MoCl_5 \cdot PCl_5$. Selbst bei Verwendung eines größeren Überschusses an PCl_5 ergab sich stets dasselbe Prod., so daß man kaum erwarten kann, auf diese Weise das Molybdänhexachlorid zu erhalten. (Z. anorg. Chem. 6. 384—85. 27/6. [26/4]. Univ. von Pennsylvanien.) MEYER.

F. Kehrman u. E. Böhm, *Zur Kenntnis der komplexen anorganischen Säuren. VI. Abhandlung. Spaltungsprodukte der Phosphorluteowolframsäure*. (Nach Versuchen von BÖHM.) In der fünften Abhandlung (93. II. 23) wurde mitgeteilt, daß die normalen, gelb gefärbten Alkalisalze der Phosphorluteowolframsäure, $3RO \cdot P_2O_5 \cdot 18WO_3$, unter der Einw. von Alkalien unter Addition von 2RO und Verlust von $1WO_3$ eine neue farblose Salzreihe der Form $5RO \cdot P_2O_5 \cdot 17WO_3$ liefern. Diese Spaltung verläuft besonders glatt bei Anwendung der Alkalidicarbonate. Wie die erneute quantitative Verfolgung dieses Vorganges gezeigt hat, entspricht derselbe thatsächlich genau der Gleichung:

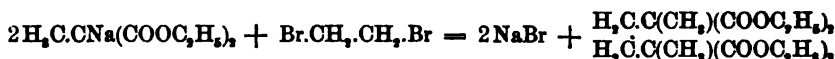


Hiernach konnte die ältere Angabe, daß die Salze der farblosen Reihe durch Einw. starker Säuren quantitativ in die der gelben Reihe umgewandelt würden, nicht länger aufrecht erhalten werden, und auch diese Rk. wurde von neuem eingehend untersucht. Hierbei ergab sich, daß die Zers. des farblosen Ammonsalzes der 17. Reihe beim Kochen mit verd. Salzsäure neben ca. 95% zurückgebildeten Luteosalzes etwa 4% Duodecimalsalz, $3(NH_4)_2O \cdot P_2O_5 \cdot 24WO_3$, u. etwa 0,25% freie Phosphorsäure lieferte. — Das Mengenverhältnis der Spaltungsprodukte ist von der Quantität der angewandten Salzsäure ziemlich unabhängig. Das Studium der durch kalte Salzsäure aus den 17-Salzen gebildeten farblosen Zwischenprodukte (die früher als saure Salze der Hydrosäure angesehen wurden) wird vielleicht zu einem klaren Bilde

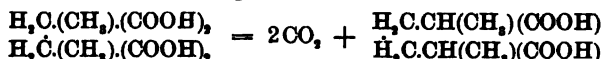
des bei der Säurespaltung sich vollziehenden Vorganges führen. (Z. anorg. Chem. **6**. 386—91. 27/6. [5/6.]. Gent.) MEYER.

Organische Chemie.

J. Kitzing, *Neue Darstellungsweise der $\alpha_1\alpha_2$ -Dimethyldipinsäuren*. Äthylenbromür reagiert auf Natriummalonsäureester bei 50—60-stündigem Kochen in Bzl.-Lsg. mit Zusatz von Toluol nach der Gleichung:

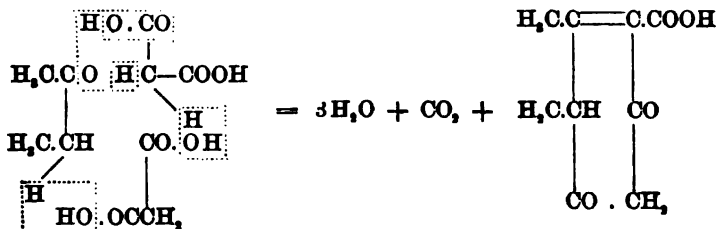


unter Bildung von $\alpha_1\alpha_2$ -Dimethyldicarboxyladipinsäuretetraäthylester, F. 53—53,5°, welcher durch 30% alkohol. KOH in der Kälte zu $\alpha_1\alpha_2$ -Dimethyldicarboxyladipinsäure, $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{.C}(\text{CH}_3)(\text{COOH})_2 \\ \text{CH}_2\text{.C}(\text{CH}_3)(\text{COOH})_2 \end{array}$, verseift wird. Die Säure wird über ihr Bleisalz gereinigt und schm. bei raschem Erhitzen bei ca. 200°, bei längerem Erhitzen auf 180° zersetzt sie sich nach der Gleichung:



in CO_2 und Dimethyldipinsäure, welche Vf. ebenso wie ZELINSKY (vergl. Ber. **24**. 3997) in zwei Modifikationen, FF. 140,5—141,5 und 75—76,5° beobachtet. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 1578—80. 9/7. [21/6.] Leipzig. I. Chem. Univ.-Labor. von J. WISLICIENUS.) FROMM.

Wilh. Massot, *Kondensation von Methyläthylketon mit Malonsäure* (vgl. S. 27). Aus 1 Mol. Malonsäure und 4 Mol. Methyläthylketon entsteht unter dem Einflusse von Essigsäureanhydrid durch mehrtägiges Erhitzen neben zähen Schmierem, welche nicht mit Dampf destillierbar sind, ein Gemenge, welches im Dampfstrom übergeht. Aus letzteren wird ein krystallinisches Kondensationsprod., F. 76—77°, $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_4$, isoliert. Das letztere ist monomolekular, stellt eine einbasische Säure dar, deren Bariumsalz mit H_2O krystallisiert, und welche mit Hydroxylamin ein Monoxim, F. 195 bis 196°, liefert. Eine alkohol. Hydroxylgruppe läßt sich in dieser Säure mit Phenylpseudocyanat nicht nachweisen. Obwohl nun auch das vierte Sauerstoffatom durch Hydroxylamin nicht als Ketonsauerstoff charakterisiert werden kann, stellt Vf. vermutungsweise die folgende Reaktionsgleichung auf, nach welcher ein Mol. Keton mit zwei Mol. Malonsäure in Rk. tritt.



Neben dem krystallinen wird ein flüssiges Kondensationsprod. gewonnen, dessen Hauptmenge zwischen 198 und 200° siedet, und welches wahrscheinlich die β -Äthylkrotonsäure enthält. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 1574—77. 9/7. [21/6.] Leipzig. I. Chem. Univ.-Lab. von J. WISLICIENUS.) FROMM.

J. A. Roelofsen, *Über die Löslichkeit von Weinstein in Alkohol von verschiedenen Konzentrationen und bei verschiedenen Temperaturen*. Die Löslichkeit von Weinstein

in A. verschiedener Konzentration bei Temperaturen, die von 0—50° in Intervallen von 5° zunehmen, wurde festgestellt. Es ist aus der Arbeit nicht ersichtlich, ob die angegebenen Alkoholprocente Volum- oder Gewichtsprocente sind. Die Resultate weichen wesentlich von den in demselben Laboratorium durch WENGER (93. I. 342) erhalten ab.

10 ccm lösen Milligramme Weinstein:

Temp.	Prozentgehalt des Alkohols										Wasser
	90	80	70	60	50	40	30	20	10		0
0	6,2	6,4	4,9	6,0	6,0	6,2	7,0	10,8	17,3		30,1
10	6,2	6,2	5,1	5,8	6,4	7,0	8,6	16,0	27,0		41,1
15	5,3	6,2	6,2	6,2	5,5	7,7	8,8	15,8	23,9		44,3
20	6,4	6,4	6,2	6,4	7,0	9,6	11,3	17,1	29,3		49,0
25	4,7	5,5	6,0	6,8	7,0	10,3	11,7	21,4	36,4		54,1

(Amer. Chem. J. 16. 464—67. Univ. of Virginia. Juni.)

BODLÄNDER.

H. B. Hill und H. E. Sawyer, *Dehydroschleimsäure aus δ-Methylbrenzschleimsäure*. (Vorl. Mitteilung.) Durch Einw. von Brom auf ω-Brommethylbrenzschleimsäure entsteht in geringen Mengen ω-Dibrommethylbrenzschleimsäure, F. 153°, welche durch sd. W. in eine Aldehydsäure übergeht. — Letztere entsteht in reichlicherer Ausbeute nach folgenden Rkk. Methylbrenzschleimsäurechlorid wird mit Brom bei 140 bis 150° im hellen Sonnenlichte in ω-Dibrommethylbrenzschleimsäurebromid, F. 102°, übergeführt, und letzteres durch Kochen mit W. in δ-Aldehydobrenzschleimsäure, F. 205°, verwandelt. Durch Alkalien, besser durch Silberoxyd, wird die Aldehydsäure in Dehydroschleimsäure verwandelt, welche vorsichtig erwärmt, unzersetzt sublimiert, nach erhitzt, ein bei 128° schm. Sublimat liefert, und deren bei langsamer Abkühlung der gesättigten Lsg. gewonnenes Barytsalz mit 2 1/2 H₂O krystallisiert. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 1569—70. 9/7. [18/6.] Harvard University Cambridge Mass. U. S. A.)

FROMM.

Ernst Klebs, *Diamidopropionsäure*. Unter den Zersetzungsprodd. der Eiweißkörper sind in letzterer Amidosäure gefunden worden, die der Reihe der Diamidofettsäuren, C_nH_{2n-2}(NH₂)₂O₂, angehören. Es sind unter den Spaltungsprodd. des Caseins das *Lysin*, C₆H₁₄N₂O₂, nach DRECHSEL Diamidocaprinsäure, und Diamidoessigsäure, und unter den Spaltungsprodd. der Ornithursäure das *Ornithin*, C₆H₁₂N₂O₂, oder die Diamidovaleriansäure gefunden. Auf synthetischem Wege war bisher kein Glied dieser Reihe dargestellt, und Vf. hat daher auf HÜFNER's Veranlassung zunächst die Synthese der Diamidoessigsäure auf verschiedenen Wegen versucht, ohne indes hierbei Erfolg zu haben. Vf. ging daher zur Darst. der Diamidopropionsäure über, und zwar derjenigen Form, welche die beiden Amidogruppen an verschiedene C-Atome gebunden enthalten mußte. Als Ausgangspunkt diente αβ-Dibrompropylalkohol, CH₂Br.CHBr.CH₂OH, der nach den Angaben von MUENDER und TOLLENS dargestellt und in Dibrompropionsäure übergeführt wurde. Zur Einführung der Amidogruppe wurde die direkte Einw. von Ammoniak versucht, indem in die kalt gehaltene Lsg. der Dibrompropionsäure Ammoniak bis zur Sättigung eingeleitet und dann die Fl. im zugeschmolzenen Glasrohre auf 100—110° erhitzt wurde. Man erhält dabei das Bromhydrat der Diamidopropionsäure, (CH₂.NH₂.CH.NH₂.COOH).HBr, dessen Bildung unter den angegebenen Bedingungen annähernd folgender Gleichung entspricht:



Das Bromhydrat ist im reinen Zustande ein weißes, krystallinisches Pulver, das sich bei 225° bräunt und unter Zers. bei 228—230° schm. Ein Teil des Salzes ver-

langt 12,5 Teile Wasser von 20° zur Lsg. Die Rk. der wss. Lsg. auf Lackmus ist schwach sauer, in starkem A. ist das Salz unl.

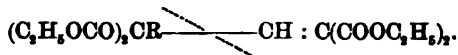
Das Chlorhydrat der Diamidopropionsäure entsteht, wenn man die Lösung des Bromhydrats einige Zeit mit einem Überschuß von Bleihydroxyd erwärmt, dann mit H₂S entleitet, mit HCl ansäuert und eindampft. Das Chlorhydrat, (CH₂.NH₂.CH.NH₂.COOH)HCl, ähnelt in seinen Eigenschaften sehr stark dem Bromhydrat. Das Chlorhydrat diente zur Darst. der reinen Diamidopropionsäure. Das Chlorhydrat wurde mit etwas mehr als der berechneten Menge Silberoxyd zerlegt, das Filtrat mit H₂S gefällt und dann im luftverdünnten Raume destilliert. Während der Dest. wurde mit einer feinen Kapillare ein von CO₂ und W. befreiter Luftstrom eingeleitet. Man erhält einen farblosen, strahligh krystallinischen Kuchen, der an der Luft W. anzieht u. zerfließt, sich aber bei höherer Temperatur (80—90°) nicht ohne Zers. trocknen läßt. Die Diamidopropionsäure zeigt fest einen schwach an Leim erinnernden Geruch, mit HCl im geschlossenen Rohre auf 140° erhitzt, ist sie ebenso beständig, wie nach DRECHSEL Lysin u. Diamidoessigsäure. Gegen die allgemeinen Alkaloidreagenzien zeigt die Diamidopropionsäure ein den N-haltigen Basen ähnliches Verhalten.

Verbindungen mit Basen. Diamidopropionsaures Kupfer, (CH₂.NH₂.CH.NH₂.COO)₂Cu.4H₂O, bildet dunkelblaue, leicht violette Krystalle des monoklinen Systems. Zur Darst. l. man in der warmen Lsg. der freien Diamidosäure frisch bereitetes reines CuO auf u. dampft das Filtrat auf dem Wasserbade ein. — Quecksilbersalz, (CH₂.NH₂.CH.NH₂.COO).2Hg.4H₂O, farblose Krystalle, in W. ll. Die wss. Lsgg. beider Salze reagieren auf Lackmus deutlich alkal. Man kann die Lsgg. beider Salze mit überschüssiger Natronlauge kochen, ohne daß Abscheidung von CuO, bezw. HgO erfolgt. Konz. wss. Lsgg. beider Salze geben mit frischem Serum von Pferdeblut, das durch Ausschleudern von Blutkörperchen befreit ist, weder Fällung, noch Trübung. Ebenso verhält sich auch eine Lsg. des Hg-Salzes gegen filtriertes Eiweiß vom Hühnerei indifferent.

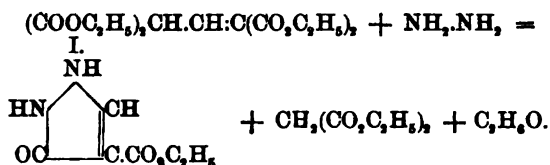
Verbb. mit Säuren. Die folgenden Verbb. sind sämtlich gut krystallisiert. Sulfat der Diamidopropionsäure, (CH₂.NH₂.CH.NH₂.CO₂H).2H₂SO₄.¹/₂H₂O. Nitrat, CH₂.NH₂.CH.NH₂.CO₂H.HNO₃. Acetat, CH₂.NH₂.CH.NH₂.CO₂H.C₂H₃O₂. Oxalat, C₂H₂O₄(CH₂.NH₂.CH.NH₂.CO₂H).2H₂O. Pikrat, C₆H₃(NO₂)₃OH.CH₂.NH₂.CH.NH₂.CO₂H.2H₂O. Chloroplatinat, CH₂.NH₂.CH.NH₂.CO₂H.HCl.2PtCl₄.H₂O.

Durch Einw. von salpetriger Säure läßt sich Diamidopropionsäure in Glycerinsäure umwandeln. Vf. hat ferner eine Dibenzyldiamidopropionsäure, CH₂.NH.CO.C₆H₅.CH.NH.COC₆H₅.COOH, dargestellt, indem er auf die alkal. Lsg. der Diamidopropionsäure Benzoylchlorid einwirken ließ. Die Dibenzyldiamidopropionsäure krystallisiert aus A. in farblosen Nadeln, die in W. swl. sind u. bei 195—197 schm. Mit Baryt erhält man das Salz (CH₂.NH.CO.C₆H₅.CH.NH.COC₆H₅.COO).2Ba. (Ztschr. physiol. Chem. 19. 301—37. 23/6. Tübingen. Physiol.-chem. Inst.) SACHSSE.

S. Ruhemann, Über die Isopyrazolone. Die Spaltung des Dicarboxyglutakonsäureesters u. seiner Homologen mittels Ammoniak, resp. Phenylhydrazin, tritt nicht an Stelle der Doppelbindung (v. ROTHENBURG 94. I. 1024), sondern an dem in folgendem Schema angedeuteten Platze ein:



Nach Vf. u. MORRELL entstehen mittels Ammoniak Amidoäthylendicarbonsäureester, mittels Phenylhydrazin Malonsäureester u. Phenylisopyrazolonecarbonsäureester. Analog zerlegt nach Vf. das Hydrazin selbst jene Ester nach der Gleichung:

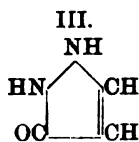
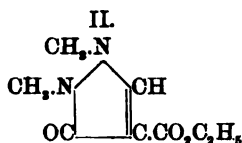


Die Einw. überschüssigen Hydrazinhydrats auf den Dicarboxylglutakonsäureester findet unter starker Wärmeentwicklung statt, und es resultieren *Malonsäureester*, $\text{CH}_2(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (K. 192°), *Isopyrazoloncarbonsäureester* (I), $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2$ (F. 180—181°, flache Prismen, wl. in k. W., ll. in sd. W.; Lsg. durch FeCl_3 rotviolett gefärbt), das *Hydrazinsalz des Isopyrazoloncarbonsäureesters*, $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2$ (erweicht bei 140°; farblose Nadeln aus Ä.; reduziert FEHLING'sche Lsg.) u. *Malonylhydrazid*, $\text{CH}_2(\text{CONH.NH}_2)_2$ (F. 154°, farblose, glänzende Blättchen, swl. in Ä., sl. in W., wss. Lsg. reduziert FEHLING'sche Lsg.).

Der Isopyrazoloncarbonsäureester hat saure Eigenschaften, wird von Alkalien u. Ammoniak leicht aufgenommen, giebt das Silbersalz $\text{C}_6\text{H}_4\text{Ag}_2\text{N}_2\text{O}_2$, aus welchem mittels CH_3J der *Dimethylisopyrazoloncarbonsäureester* (II), $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2$ (F. 88—89°, farblose Prismen aus Ä.; l. in Ä., A., sd. W.) resultiert. Letzterer giebt mit FeCl_3 keine Färbung, da in ihm die Imidwasserstoffatome vertreten sind.

Durch Erhitzen der Lsg. in Kalilauge wird der Isopyrazoloncarbonsäureester leicht hydrolysiert, worauf durch HCl die *Isopyrazoloncarbonsäure*, $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2$ (weißer Nd.), wenig beständig; unl. in k. W.; zers. in h. W.) ausgeschieden wird. Beim Eintragen der letzteren in sd. W. erfolgt Zers. in CO_2 u. *Isopyrazolon* (III), $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{O}$ (F. 165°, farbl. Nadelchen aus W.; ll. in W.; sublimiert unter teilweiser Zers.; färbt sich mit FeCl_3 , hat saure Eigenschaften).

Das von v. ROTHENBURG dargestellte Pyrazolon ist eine bei ca. 77° sd. Fl.; außerdem ist bemerkenswert, daß diejenigen Isopyrazolonverbb. am höchsten schm., in welchen die mit dem Stickstoff verbundenen Wasserstoffatome nicht durch Alkylgruppen vertreten sind, und daß mit der Substitution der Wasserstoffatome ein Herabdrücken der FF. eintritt.



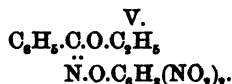
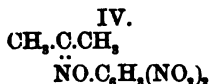
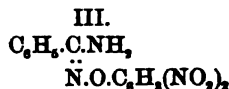
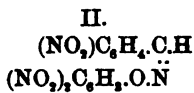
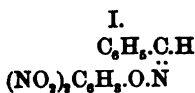
(Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 1658—63. 9/7. [25/6.] Cambridge. Gonville und Caius College.) WACHTER.

B. Lepsius, *Zur Esterbildung aromatischer Säuren*. Bei dem Versuche, die *s*-Trinitrobenzoesäure unter den von V. MEYER befolgten Umständen mit Methylalkohol und Salzsäuregas quantitativ zu esterifizieren, erhielt Vf. aus ca. 5 g Säure nur 0,0083 g, resp. 1,66% Ester. Es ordnet sich demnach auch die *s*-Trinitrobenzoesäure dem eigentümlichen Gesetze V. MEYER's (94. I. 625) unter, wonach diejenigen trisubstituierten Benzoesäuren, deren Substituenten symmetrisch (2, 4, 6) angeordnet sind, nur in ganz beschränktem Maße esterifiziert werden können. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 1635. 9/7. [22/6.]) WACHTER.

A. Warner, *Über Dinitrophenyläther von Oximen*. Die aromatisch substituierten Hydroxylamine können nach den Formeln $\text{HO.NH.C}_6\text{H}_4$ u. $\text{H}_2\text{N.O.C}_6\text{H}_4$ zusammengesetzt sein. Der zweiten Formel entsprechend, stellte Vf. Dinitrophenyläther von Oximen von der Formel $\text{XYC:N.O.C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)_2$ dar. Es zeigte sich hierbei, daß, wie schon öfters bemerkt, die o- und p-Stellung von Nitrogruppen die Reaktions-

fähigkeit der Halogensubstituenten des aromatischen Kernes bedeutend erhöhen, indem o-p-Dinitrochlorbenzol schon bei gewöhnlicher Temperatur mit großer Leichtigkeit mit den Alkalisalzen der Oxime unter Bildung schön krystallisierender Dinitrophenyläther reagiert.

Verbb.: 1. Dinitrophenyläther von Antibenaldoxim (I.), $C_{11}H_9N_2O_4$ (F. 139 bis 140°, gelbe Nadelrosetten aus A.; ll. in Bzl.), aus 1 Mol. Antibenaldoxim und Natriumalkoholat in absol. alkoh. Lsg. durch Zusatz von 1 Mol. o-p-Dinitrochlorbenzol (F. 49°, Krystalle aus CS_2) in alkoh. Lsg. — 2. Dinitrophenyläther von Anti-m-nitrobenaldoxim (II.), $C_{11}H_9N_2O_4$ (F. 188°, weisse Blättchen aus Eg.; l. in w. Bzl.; wl. in k. Bzl.). — 3. Dinitrophenyläther von Benzenylamidoxim (III.), $C_{11}H_{10}N_2O_4$ (F. 181°, gelbe Nadeln aus A.; wl. in k. A.; ll. in h. A.). — 4. Dinitrophenyläther von Acetoxim (IV.), $C_9H_9N_2O_4$ (F. 90°, weisse Nadeln aus h. A.), Rk. unter starker Wärmeentwicklung. — 5. Dinitrophenyläther der Antiäthylbenzhydroximsäure (V.), $C_{15}H_{15}N_2O_4$ (F. 150–152°, stark elektrisch, aus absol. A.).

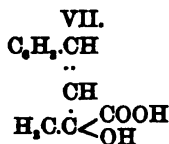
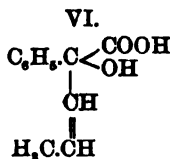
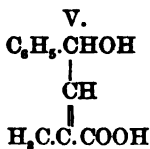
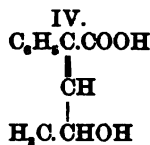
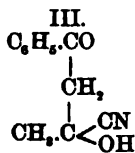
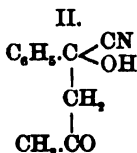
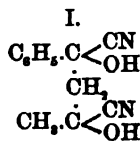


6. Dinitrophenyläther des Linksmenthonoxims, $C_{10}H_{18}:NO.C_6H_4(NO_2)_2$ (F. 112°, perlmutterglänzende Blättchen). — 7. Dinitrophenyläther des Rechtsmenthonoxims, $C_{10}H_{18}N_2O_4$ (F. 72°, weisse Blättchen).

Aus diesen Dinitrophenyläthern Dinitrophenylhydroxylamin abzuspalten, gelang nicht, indem bei der Spaltung mit Säuren nur Dinitrophenol auftritt, u. lassen sich demnach die Phenyläther des Hydroxylamins auf diesem Wege scheinbar nicht darstellen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 1654–57. 9/7. [23/6.] Zürich. Univ.-Labor.)

WACHTER.

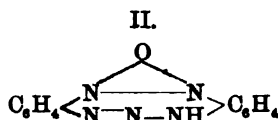
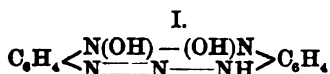
M. Carlson, Säuren aus dem Dicyanhydrin des Benzoylacetons. Zweite Mitteilung (vergl. 92. II. 741). Durch starke HCl wird aus dem Dicyanhydrin des Benzoylacetons Blausäure abgespalten, und es entsteht neben Acetophenon eine einbasische Säure $C_{11}H_{13}O_4$, F. 124–125°, welche mit Brom ein Dibromid, $C_{11}H_{11}Br_2O_4$, F. 163°, bildet und daher ungesättigt ist. — Durch 2 Mol. alkohol. KOH entsteht aus diesem Cyanhydrin neben Blausäure u. Acetophenon eine isomere Säure $C_{11}H_{13}O_4$, F. 101–102°, welche gleichfalls ein krystallisierendes Dibromid bildet. Vf. nimmt an, daß aus dem Dicyanhydrin I. einerseits das Cyanhydrin II., andererseits das Cyanhydrin III. gebildet wird.



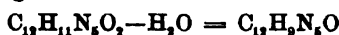
Dann muß bei der Verseifung der Nitrile eine gleichzeitige Abspaltung von H_2O u. Anlagerung von H_2 stattgefunden haben, wodurch die ungesättigten Säuren IV. und V. oder VI. und VII. entstanden sind. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 1571 bis 1574. 9/7. [21/6.] Leipzig. I. Chem. Univ.-Lab. von J. WISLICHENUS.) FROMM.

C. Willgerodt, *Über Jodoso- und Jodverbindungen des p-Dijodbenzols*. (Vgl. 93. I. 301.) Durch nicht zu langes Einleiten von Chlor in eine nicht gekühlte verdünnte Lsg. von p-Dijodbenzol erhält man *p-Jodphenyljodidchlorid*, $C_6H_4J(JCl_2)$, gelbe kurze Prismen, die sich bei 150° zersetzen. Aus demselben entsteht durch Schütteln mit verd. Natronlauge das *p-Jodosobenzol*, $C_6H_4J(JO)$, eine hellgelbe, amorphe, bei 120° sich zers. Substanz, die beim Schütteln und Verreiben mit k. Eg. in *p-Jodphenyljodacetat*, $C_6H_4J.J(O, C_2H_5)_2$, übergeht, welches weiß, bei 215° schm. Blättchen bildet. Das p-Jodosobenzol geht beim Kochen mit W. in p-Dijodbenzol, welches destilliert, und *p-Jodjodobenzol* über, welches gelöst und ungelöst zurückbleibt und weißes Nadelchen bildet, die bei 232° heftig explodieren. Durch längeres Chlorieren des fein verriebenen p-Jodphenyljodidchlorids unter Chlf. erhält man ein Präparat, welches größtenteils aus *p-Phenylendijodtetrachlorid*, $C_6H_4(JCl_2)_2$, besteht und hellgelbe Nadeln bildet, die sich bei $157-159^\circ$ zersetzen. Das *p-Dijodosobenzol*, $C_6H_4(JO)_2$, ist ein hellgelbes Pulver, das sich beim Erhitzen ohne Explosion zersetzt. Aus der h. Lsg. desselben in Eg. scheiden sich beim Erkalten kleine, bei 232° unter Zers. schm. Prismen des *p-Phenylendijodidtetraacetats*, $C_6H_4[J(O, C_2H_5)_2]_2$, aus. Durch Kochen des p-Jodosobenzols mit W. spaltet es sich in Dijodbenzol und p-Dijodbenzol, $C_6H_4(JO)_2$, welches weißes Nadelchen bildet. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 1790—94. Freiburg i. B. 9/7.) BODLÄNDER.

Br. Pawlewski, *Zur Reduktion des p-Dinitrodiazoamidobenzols*. Durch Behandlung von p-Nitranilin in Äthylacetatlg. mit Amylnitrit erhält Vf. reines *p-Dinitrodiazoamidobenzol*, F. 231° (Vf. hält den von MELDOLA und STREATFIELD angegebenen F. 223° für falsch). Bei der Reduktion dieser Verb. erhält Vf. außer einem Prod. $C_{10}H_{10}N_2$, je nach den Bedingungen noch 2 Verbb. Werden 2 g des Dinitrokörpers in 100 ccm abs. A. mit 4—6 g KOH in 200 ccm A. versetzt, oder wird das KLINGER'sche Reduktionsverfahren (vgl. Ber. 15. 865) angewendet, so entsteht eine braune, amorphe Verb., F. $224-226^\circ$ ($225-227^\circ$), welche Vf. als *p-Diazoamido-diazo-dihydroxybenzol* (I.), betrachtet. Werden dagegen 6 g der Dinitroverb. in 150 ccm A. mit 20 g KOH in 150 ccm A. versetzt u. 1 Stunde erhitzt, so erhält man einen



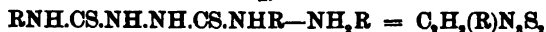
amorphem, rotbraunen Nd., dessen Lsgg. rot sind, welcher beim Reiben im Achatmörser elektrisch wird und sich bei $255-260^\circ$ zersetzt, ohne zu schm. Vf. betrachtet seinen Analysen zufolge diese Verb. als *p-Diazoamidoazoxybenzol* (II.). Das erste der beschriebenen Reduktionsprodd. wird durch stärkeres alkohol. Kali unter Entziehung von W. nach der Gleichung:



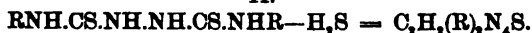
in das letztere Reduktionsprod. verwandelt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 1565—68. 9/7. [12/6.] Lemberg. Chem.-tech. Lab. d. techn. Hochschule.) FROMM.

Martin Freund, *Über Dithiourazol und Derivate desselben. Vorläufige Mitteilung*. Die vom Hydrazin sich ableitenden Sulfoharnstoffe zerfallen leicht nach Gleichung I oder II, wobei R Wasserstoff oder Alkyl bedeutet,

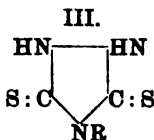
I.



II.



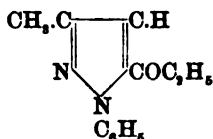
Die alkylsubstituierten Harnstoffe liefern nach Gleichung I Abkömmlinge der Formel III, welche starke Säuren sind und zwei Nitrosogruppen aufnehmen. Es wurden dargestellt das *Dithiourazol*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_4\text{S}_2$, F. 245°, und seine *Methyl-, Äthyl-, Allyl- und Phenylderivate* von F. 187, 140, 130 u. 215°. Die nach Gleichung II entstandenen Verbb. sind basischen Charakters und aus dem Dithiourazol durch Ersatz eines S-Atoms durch die Gruppe —NR— entstanden. Es wurden dargestellt *Imidodithiourazol*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_4\text{S}$, F. 210—212°, und dessen *Dimethyl- und Diäthylderivat*, F. 177 u. 173°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 1774—75. Berlin. I. Univ.-Lab. 9/7.)



BODLÄNDER.

C. Walker, *Die Kondensationsprodukte aromatischer Hydrazide des Acetessigesters*. — *Indol- und Pyrazolderivate*. (Forts. von 93. I. 305.) Um bei der Darstellung von Phenylhydraziden die Bildung von Pyrazolonderivaten unter Abspaltung von A. zu vermeiden, empfiehlt es sich; statt das Phenylhydrazin zum Acetessigester umgekehrt den Ester zum Phenylhydrazin zu geben u. die Hydrazide in äther. Lsg. mit Alkali und Säure zu waschen. Nur im Falle des Oxalacessigesterphenylhydrazids darf man nicht mit Alkalien waschen, weil diese Bildung von Pyrazolon hervorrufen. — Gegen konz. H_2SO_4 verhalten sich die Hydrazide sehr verschieden, indem einige Indolderivate, andere Pyrazol- u. andere Pyrazolonderivate geben. Ein Indolderivat wurde aus Acetessigester-*p*-tolylhydrazid durch Einw. von konz. H_2SO_4 erhalten; es ist dies der *p*-Tolyl- α -methylindol- β -carbonsäureäthyläther, $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{NO}_2$, welcher regulär krystallisiert und bei 163—163,5° ohne Zers. schm. Durch Erhitzung mit alkoh. Kalilauge auf 150° wird der Äther unter Bildung von B_2Pr_2 -Dimethylindol verseift. Analog entsteht der *o*-Tolyl- α -methylindol- β -carbonsäureäthyläther, F. 173°. Das Phenylhydrazid des Methylacetessigesters giebt bei der Einw. von konz. H_2SO_4 als Hauptprod. eine Pyrazolonsulfosäure; daneben entsteht aber auch der α -Indolpropionsäureäther (Methylindollessigäther) $\text{C}_6\text{H}_5\text{—}\langle\begin{smallmatrix} \text{CH} \\ \text{NH} \end{smallmatrix}\rangle\text{—C—CH(CH}_3\text{)CO}_2\text{C}_6\text{H}_5$, F. 136°. Beim Erhitzen des Phenylhydrazids von Äthylacetessigäther mit konz. H_2SO_4 wird Äthylamin abgespalten, und es entsteht α -Methylindol- β -carbonsäureäthyläther, F. 131°.

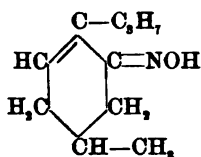
Behandelt man das Hydrazid des Acetessigäthers mit Acetylchlorid, so wirkt dasselbe wasserentziehend, und es entsteht 1-Phenyl-3-methyl-5-äthoxy-pyrazol, vgl. nachstehende Formel; dasselbe ist unl. in W., ll. in organischen Lösungsmitteln u. schm. bei 68—68,5°. Durch 2—3-stündige Erhitzung mit alkoh. Kalilauge findet Verseifung unter Bildung von 1-Phenyl-3-methyl-5-oxypyrazol statt; dasselbe schm. bei 196—198° unter Zers. und l. sich in wss. Lsgg. von Alkalien und Alkalicarbonaten. — Die Hauptprodd. der Einw. von konz. H_2SO_4 auf Methyl- und Benzylacetessigätherhydrazid sind Pyrazolonsulfosäurederivate. Die 1-Phenyl-3,4-dimethyl-5-pyrazolon-2-sulfosäure bildet kurze, weisse Nadeln, die bei 300° noch nicht schm. Die 1-Phenyl-3-methyl-4-benzyl-5-pyrazolon-2-sulfosäure schm. noch nicht bei 300°. Die Sulfogruppe der Säure konnte nicht abgespalten werden; dagegen gelang es, das durch freiwillige Zers. des Benzylacetessigätherhydrazids bei gewöhnlicher Temperatur entstandene 1-Phenyl-3-methyl-4-benzyl-5-pyrazolon, F. 136°, durch Erhitzung mit H_2SO_4 in eine Sulfosäure



überzuführen, die mit der eben beschriebenen identisch ist. Das 1-o-Tolyl-3-methyl-5-pyrazolon aus Acetessigäther-o-tolylhydrazid schm. bei 143–144°. (Amer. Chem. J. 16. 430–42. Clark Univ. Juni.) BODLÄNDER.

Leo C. Urban u. Edward Kremers, *Ketone aus Pinenderivaten*. Daraus, daß Nitrosopinen durch H_2SO_4 nicht angegriffen wird, hatte WALLACH geschlossen, daß es die Gruppe $-\text{N}=\text{O}$ enthält. Es läßt sich aber Nitrosopinen ebenso, wie das sicher eine Oximidogruppe enthaltende Nitrosomenthen (vgl. nachst. Referat) durch Salzsäure in Hydroxylamin und ein Keton spalten, mit dessen Unters. die Vff. beschäftigt sind. Das Keton $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$, welches WALLACH unter den Zersetzungsprodd. bei der Erhitzung von salzsaurem Pinyllamin erhielt, ist wahrscheinlich ebenso wie das nachstehend beschriebene Menthon durch eine Nebenrk. während der Reduktion von Nitrosopinen mit Zink und Essigsäure entstanden. (Amer. Chem. J. 16. 404–6. Univ. of Wisconsin. Juni.) BODLÄNDER.

Leo C. Urban und Edward Kremers, *Die Mentholgruppe*. (Vgl. SIEKER und KREMERS 92. II. 479.) Durch die Einw. von saurem Kaliumsulfat auf Menthol wurde *Menthon*, $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$, dargestellt; dasselbe hat K_{744} 165°, D^{20} 0,8134 u. $[\alpha]_D +31,83^\circ$. Das daraus hergestellte *Nitrosochlorid*, $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{NOCl}$, schm. bei 113° u. hat $[\alpha]_D +13,76^\circ$. Aus demselben wurde durch Erhitzung auf 115° oder durch Behandlung mit alkoh. Kali das optisch inaktive *Nitrosomenthen*, $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{NO}$, F. 67°, dargestellt. Dasselbe wurde mit Essigsäure und Zinkstaub reduziert, u. das Nitrat der Amidobase wurde mit Natriumnitrit in Essigsäure behandelt. Aus dem Reaktionsprod. wurde ein A. der Zus. $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ gewonnen, der leicht Brom absorbiert und mit Chromsäuregemisch eine dunkle Chromsäureverbindung liefert. Der Körper ist also ein ungesättigter, sekundärer Alkohol. Bei der Reduktion des Nitrosomenthens entsteht als Nebenprod. ein inaktives *Menthon*, $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$, K. 204–206°, D^{20} 0,9071. Dasselbe giebt mit Hydroxylamin ein bei 82° schm. Oxim und bei Reduktion mit Natrium einen bei 29–31° schm. Körper, der wahrscheinlich *Menthol* ist. Die Bildung des Menthons bei der Reduktion von Nitrosomenthen ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen,



daß letzteres ein Oxim ist, welches bei Behandlung mit Säure teilweise in Hydroxylamin und das Keton $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ gespalten wird; letzteres geht durch den naszierenden Wasserstoff in das Keton $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ über. Es gelang in der That, durch Behandlung von Nitrosomenthen mit HCl , D. 1,20, ein Keton $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ darzustellen. Dasselbe hat K. 210–212 und D^{20} 0,0150.

Bei Behandlung mit Hydroxylamin bildet es wieder Nitrosomenthen. Es geht daraus hervor, daß letzteres eine Oximidogruppe enthält und demnach die nebenstehende Konstitution besitzt. (Amer. Chem. J. 16. 395–404. Univ. of Wisconsin. Juni.) BODL.

Moreau, *Über das Rotationsvermögen des Camphers und das Molekulargewicht einiger Lösungsmittel desselben*. Als Lösungsmittel wurden aromatische KW-stoffe von der Zus. $\text{C}_n\text{H}_{2n-6}$, einsäurige Alkohole $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{O}$, u. Fettsäuren verwandt und damit 1, 5, 10 und 20%ig. Campherlsgg. hergestellt. Die polarimetr. Bestimmungen geschahen nach verschiedenen Zeiten. Die Resultate sind tabellarisch wiedergegeben und führten zu folgenden Schlüssen: 1. Das Rotationsvermögen des Camphers in Lsg. wächst mit der Konzentration der Lsg. — 2. Es erleidet beim Aufbewahren der Lsg. keine Veränderung. — 3. Es bleibt auch das gleiche in den verschiedenen Isomeren eines Lösungsmittels gelöst. — 4. Für die verschiedenen Verbb. ein und derselben Reihe von Homologen als Lösungsmittel ist der Einfluß auf die Drehung des Camphers der gleiche: sie wächst mit dem Molekulargewicht des Lösungsmittels, und zwar proportional mit demselben. — 5. Man kann sich dieser Resultate bedienen, um zu zeigen, daß in der Wirkung der verschiedenen Lösungsmittel auf den Campher ver-

schiedene Verbb. entstehen. Es scheint nicht unwahrscheinlich zu sein, daß sie die tetraedrische Ecke, welche dem Radikal C_4H_7 , benachbart ist, in Besitz nehmen und den stereochemischen Gesetzen von GUYE folgen. (J. Pharm. Chim. [5.] 30. 14—19. 1/7.)

PROSKAUER.

C. Engler, *Zur Kenntnis der Ester und Amide der Pyridincarbonensäuren*. *Pikolinsäuremethylester* hat K. 232°, F. +14°; sein Platindoppelsalz hat 2 Mol. W. Der Äthylester hat K. 243°, der Propylester K. 255°, der Isobutylester K. 261,5°, der Amylester K. 278—279°. Durch Einleiten von NH_3 in eine alkoh. Lsg. des Äthylesters der Pikolinsäure, oder durch Übersichten des Esters mit dem 1 $\frac{1}{2}$ -fachen, von konz. wss. NH_3 entsteht *Pikolinsäureamid*, $NC_6H_4CO.NH_2$, F. 102°; aus Pikolinsäure und Anilin wurde *Pikolinsäureanilid*, F. 76°, dargestellt. Das o-Toluid hat F. 64,5°, das p-Toluid F. 104°, das Naphtalid F. 128°. Von der *Nikotinsäure* wurden dargestellt der Methylester, F. 38°, K. 204°, der Äthylester F. 0°, K. 218°, der Propylester K. 232° und der Amylester K. 259°. Durch Einleiten von NH_3 in die methylalkoholische Lsg. des Methylesters wurde *Nikotinsäureamid*, F. 125°, gewonnen. Die *Chinolinsäure* geht durch Einleiten von HCl-Gas in die methylalkoholische Lsg. der Säure in den Dimethylester, F. 53—54°, über. Der Diäthylester hat K. 280—285°, der Dipropylester K. 300°. Das *Chinolinsäurediamid* entsteht durch Übersichten des Diäthylesters mit konz. wss. NH_3 , hat F. 209° u. ist in W. und in A. ll. Durch Erhitzung über 209° geht das Diamid unter Abspaltung von NH_3 in *Chinolinsäureimid*, $NC_6H_4(CO).NH$, über, welches F. 227° besitzt. Aus Chinolinsäureanhydrid und NH_3 konnte das Imid nicht gewonnen werden, da sich hierbei CO_2 abspaltet und Nikotinsäurederivate entstehen. Bei Erwärmung des Imids mit Essigsäureanhydrid entsteht die bei 161—162° schm. *Acetylverb.* $NC_6H_4(CO).N(C_2H_5O)$; bei Erhitzung des Imids mit Anilid entsteht *Phenylchinolinsäureimid*, $NC_6H_4(CO).NC_6H_5$, F. 228°. *Chinolinsäureimidkalium* entsteht aus alkoh. Lsgg. der Komponenten beim längeren Stehen und krystallisiert mit 1 Mol. W. in warzenförmig gruppierten Nadeln. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 1784—89. Karlsruhe. Techn. Hochsch.)

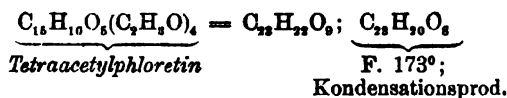
BODLÄNDER.

Giacomo Ciamician und **P. Silber**, *Über das Maclurin und Phloretin*. Das Cotein, der Monomethyläther des Benzoylphloroglucins, giebt nach Vff. (94. I. 550) mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat außer dem Diacetylcotein, $C_{18}H_{14}O_8$, noch in geringerer Menge eine Verb. mit einem Mol. W. weniger, nämlich das Acetat des Monomethyl-m-dioxy- β -phenyleumarins, $C_{18}H_{14}O_8$ (Kondensationsprod. des Cotoins mit der Essigsäure).

Auch das Maclurin und Phloretin liefern nach Vffn. mit Essigsäureanhydrid analoge Verbb., und zwar in besserer Ausbeute, welchen wohl eine ähnliche Konstitution wie obigem Körper $C_{18}H_{14}O_8$ zukommt.

Maclurin, $C_{18}H_{14}O_8$ (HLASIWETZ) liefert beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat eine Verb. von der Zus. eines Pentaacetylmaclurins weniger einem Mol. W., $C_{18}H_{14}O_{10}$ (F. 181—182°, weiße Nadeln aus h. A.), neben einem dunkelgefärbten, dicken Öl (l. in k. A.). Der Körper (F. 181—182°) wird durch Alkalien leicht verseift, die Verseifungsprodd. konnten aber wegen ihrer Veränderlichkeit nicht gefaßt werden. Auch die Verseifung mit Jodwasserstoffsäure führte nicht zu bestimmten Formeln. Trotzdem nehmen Vff. für das Maclurin eine dem Cotoin analoge Konstitution (Ketonverb.) an, da bewiesen ist, daß dasselbe unter Abgabe von $6H_2O$ eine neue Verbindung mit fünf Acetylgruppen liefert, während ein Maclurin mit Anhydridbindung nur höchstens ein Tetraacetylderivat erwarten ließe.

Phloretin, $C_{18}H_{14}O_8$ (HUGO SCHIFF) giebt mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat eine Verb. von der Zus. eines *Tetraacetylphloretins* weniger 1 Mol. H_2O :



Neben dem Kondensationsprod. $C_{22}H_{20}O_9$ (F. 173°, weiße Nadeln aus A. und Essigäther) entsteht augenscheinlich noch ein in A. leichter l. Körper (F. ca. 145 bis 150°). Beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure (K. 127°) resultiert aus dem Körper $C_{22}H_{20}O_9$, die Verb. $C_{17}H_{14}O_5$ (F. 213°, schwach gelbe Nadeln aus 50% ig. Essigsäure; l. in A., Ä. etc.; unl. in PÄ.). Wahrscheinlich besitzen beide letzteren Verb. eine analoge Konstitution, wie die von dem Cotoïn abstammenden Kondensationsprodd. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 1627—33. 9/7. [15/6.] Bologna.) WACHTER.

C. Engler und F. W. Bauer, *Die Reduktionsprodukte des α -Methylpyridylketons und die Nichtidentität des α -Äthylpiperylalkins mit dem aktiven Pseudoconhydrin* (vgl. 91. II. 812). Bei der Reduktion des α -Äthylpyridylketons durch Natrium in sd. A. entsteht Coniin, dessen Identität durch die Darst. von Salzen und durch die Spaltbarkeit der weinsäuren Salze in entgegengesetzt drehende aktive Komponenten nachgewiesen wurde. Neben dem Coniin entstehen bei der Reduktion des α -Äthylpyridylketons zwei Modifikationen des α -Äthylpiperylalkins, $NC_6H_{10}.CHOH.CH_2.CH_3$. Die höher schmelzende Modifikation hat F. 99—100° und ist mit dem Pseudoconhydrin nicht identisch. Es wurde dies namentlich durch die physikalischen und kristallographischen Eigenschaften der Golddoppelsalze nachgewiesen. Das Golddoppelsalz des α -Äthylpiperylalkins, F. 138—139°, ist monoklin, das des Pseudoconhydrins ist rhombisch u. identisch mit dem Golddoppelsalz des Conhydrins. Es geht also bei der Darst. des Golddoppelsalzes das Pseudoconhydrin in Conhydrin über, und aus dem Salze des Pseudoconhydrins wird Conhydrin erhalten. Die niedriger schmelzende Modifikation des α -Äthylpiperylalkins hat F. 69,5 bis 71,5° u. ist ebenso wie ihre Salze von der höher schm. Modifikation nur wenig verschieden. Wahrscheinlich sind beide Modifikationen physikalisch isomer. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 1775—79. Karlsruhe. Techn. Hochsch. 9/7.) BODLÄNDER.

C. Engler und A. Kronstein, *Über Conhydrin und Pseudoconhydrin*. Löst man das bei 101—102° schm. LADENBURG'sche Pseudoconhydrin in einem Überschuss von heißem Lg. und fügt zum Filtrat Ä., so scheiden sich dünne, farblose Blättchen aus, die bei 52° erweichen und erst bei 69° vollständig schmelzen. Diese als b-Pseudoconhydrin zum Unterschied von dem LADENBURG'schen a-Pseudoconhydrin bezeichnete Modifikation entsteht auch beim Umkrystallisieren aus Essigäther, Bzl., Toluol und Chlf. Bei Aufbewahrung im Exsikkator, durch Sublimation oder Verdunstung der Lsgg. geht die b- wieder in die a-Modifikation über. Kocht man eine Lsg. von a-Pseudoconhydrin in Lg. mehrere Stunden am Rückflusfkühler, so erhält man nach dem Verdunsten des Lösungsmittels neben b-Pseudoconhydrin Warzen von Conhydrin, und ebenso erhält man letzteres neben a-Pseudoconhydrin, wenn man die Lsg. des b-Pseudoconhydrins in Lg. mehrere Stunden kocht, mit Ä. versetzt und erkalten läßt. Aus Conhydrin könnten die Pseudoconhydrine nicht erhalten werden. Die Vff. glauben, daß die Hydroxylgruppe im Conhydrin nicht in der Seitenkette, sondern im Kern steht. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 1779—84. Karlsruhe. Techn. Hochsch. 9/7.) BODLÄNDER.

Gärungschemie und Bakteriologie.

R. van Ermengem, *Neues Verfahren der Geiselfärbung von Bakterien*. Die in einer Lsg. von Kaliumdichromat und H_2SO_4 (à 60 g im Liter W.) ausgekochten, dann mit absol. A. gespülten und an der Luft getrockneten Deckgläschen werden

mit dem zu färbenden Material in bekannter Weise bedeckt. Das lufttrockene Präparat wird durch die Flamme gezogen und mit einer Beize von 2%ig. Osmiumsäure 1 Tl., 10—25%ig. Tanninlsg. 2 Tle. betupft; in der Kälte $\frac{1}{2}$ Stde. lang und 5 Min. bei 50—60° behandelt, darauf mit W. und A. gespült. Es gelangt dann für einige Sekunden in eine 0,5—0,25%ige Höllensteinlsg. und ohne abzuwaschen in ein „Reduktionsbad“. Dieses besteht aus 5 g Gallussäure, 3 g Tannin, 10 g geschmolzenes Natriumacetat in 350 g destilliertem W. Nach einigen Augenblicken bringt man die Präparate unter fortwährendem Bewegen des Bades in die verd. Höllensteinlösung zurück, bis sich das Silberbad zu schwärzen beginnt. Es folgt Abspülen mit W., Trocknen zwischen Fließpapier und Betupfen mit Balsam.

Nach diesem Verf. behandelt, erscheinen die Bakterien dunkelbraun und ihre Geißeln dunkelschwarz, wohl erhalten und scharf. Die Präparate sind frei von Ndd. und Schleierbildung. Die Färbung kann durch ein Goldbad oder Verstärkungen mit Sublimat, Uran etc. beliebig modifiziert werden. Die Abhandlung enthält Photogramme verschiedener mit Geißelfäden behafteter Bakterienarten. (Trav. du Labor. d'Hyg. et de Bact. Univers. Gand 1. Nr. 3; Centr.-Bl. f. Bakter. und Parasitenk. 15. 969—70.)

PROSKAUER.

A. Maassen, Beiträge zur Differenzierung einiger dem *Vibrio* der asiatischen Cholera verwandter Vibrionen und kurze Angaben über die eiweißfreien Nährböden von allgemeiner Anwendbarkeit. Die choleraähnlichen Vibrionen besitzen die Fähigkeit, auf geeigneten zuckerhaltigen Nährböden innerhalb kurzer Zeit starke, meist faltige Häute zu bilden. Diese Fähigkeit wird durch die Zus. des Nährbodens, besonders dessen Alkali- und NaCl-Gehalt und auch durch die Temperatur bedingt. Die Hautbildung ist sehr üppig in einer Nährbouillon mit reichlichem Eiweiß-, speziell Blutserumgehalte, die außerdem Glycerin und Zucker enthält. Solche Bouillon wird allmählich sauer (was übrigens schon SOMMABUGA nachwies, 94. I. 170), später (drei Wochen) wieder alkalisch, indem die milchige Trübung verschwindet und die Fl. starke Indolreaktion zeigt. Bei Cholera Bakterien konnte aber bisher auf Zuckernährböden eine Indolbildung und nachheriges Wiedereintreten der alkalischen Reaktion nicht beobachtet werden.

Die choleraähnlichen Vibrionen unterscheiden sich vom eigentlichen *Cholera-bacillus* ferner noch durch ihre Wachstumsverhältnisse auf eiweiß- und peptonfreien Nährböden. Vf. hat sich eine sogen. Normallsg. für die Versuche gemischt, welche aus 7 g Äpfelsäure in 1 l W. (oder einer anderen dieser nahestehenden Säure) besteht und mit Kali neutralisiert wird. Die Lsg. enthält außerdem 10 g Asparagin, 0,4 g $MgSO_4$, 2 g Na_2HPO_4 und 2,5 g kryst. reine Soda. Nach der Lsg. der Salze fügt man noch 0,01 g trockenes $CaCl_2$ hinzu. Zu der eigentlichen Nährlsg. gelangt man, wenn man der Normallsg. gewisse assimilierbare Kohlenstoffverb., z. B. Mannit und dgl., Äthylenglykoll, Glycerin, Dextrin zusetzt. In solchen Nährlösungen mit wechselndem Gehalte an Kohlehydraten zeigten die hautbildenden Vibrionen üppige Entwicklung und starke Hautbildung innerhalb 24 Stunden; auf Zusatz von Pepton tritt, sobald die Fl. wieder alkal. geworden war, auch Indolbildung ein. Die leucht-fähigen Vibrionen zeigten in den eiweißfreien Nährlsgg. nach 18 Stdn. sehr starkes Leuchten. (Die *Cholera-bacillen* sind so anspruchslos an ihren Nährboden, daß dieselben bei meinen seit vielen Monaten ausgeführten Verss. auf viel einfacheren Nährflüssigkeiten, als die des Vfs. sind, in üppigster Weise wucherten. D. Ref.) (Arbb. Kais. Ges.-A. 9. 401—4. Berlin.)

PROSKAUER.

Pfuhl, Über das Vorkommen des *Vibrio Metschnikovi* (*Gamaleia*) in einem öffentlichen Wasserlauf. Im Nordhafen zu Berlin, einer Ausbuchtung des Spandauer Schiffsahrtskanales, welcher kurz vorher von der Spree abgeht, waren im August vor. Jahres auf einem Kahn zwei Cholerafälle vorgekommen. Da die Erkrankten vorher

mit dem Wasser des Nordhafens beim Spülen des Kahnverdeckes in Berührung gekommen waren, so wurden an verschiedenen Stellen des Hafens, namentlich aber aus der Nähe des Schiffes, Wasserproben entnommen und auf Cholerabacillen untersucht. Aus einer neben dem betreffenden Kahne geschöpften Wasserprobe wurde ein *Vibrio* isoliert, welcher die Indolrk. zeigte, auf Gelatineplatten wie der METSCHNIKOFF'sche *Vibrio* wuchs, und auch gegen Meerschweinchen sich wie letzterer verhielt. Der METSCHNIKOFF'sche *Vibrio* ist für Tauben pathogen; das gleiche gilt für den im Nordhafen gefundenen *Vibrio*. Es ist also anzunehmen, daß dieser *Vibrio*, wie viele andere pathogene Vibrionen, ein Bewohner öffentlicher Wasserläufe ist, auf den man bei der Wasseruntersuchung Rücksicht nehmen muß. (Z. Hyg. 17. 234—37. Berlin. Inst. f. Infektionskrankh.) PROSKAUER.

L. Grimbirt, *Über die Untersuchung von Wasser auf Typhusbacillen*. Vf. hat in sterilisiertes W. Typhusbacillen zusammen mit *Bact. coli* eingepflegt u. im Dunkeln bei Zimmertemperatur 2 Tage lang aufbewahrt. Alle isolierten Keime gaben Peptonkulturen mit Indolreaktion, waren also *Bact. coli*; auch andere Züchtungsverfahren führten nicht zum Wiederauffinden der Typhusbacillen. Auch als auf 1 ccm einer Typhuskultur nur 2 Tropfen einer Colikultur zu 1 l sterilisierten Wasser hinzugefügt waren, änderte sich das Resultat nicht. Hierbei wurde eine Überimpfung des bakterienhaltigen Wassers auf Bouillon vermieden und sofort Gelatineplatten angelegt. Typhusbacillen allein in das W. eingesät blieben nachweisbar. Vf. vermeidet es vorläufig, Schlüsse aus diesen Vers. zu ziehen, und begnügt sich nur mit der Feststellung der Thatsache, daß der Typhusbacillus neben dem *Bact. coli* im W. nicht nachweisbar ist. Aus diesem Grunde sind auch alle Mitteilungen über das Auffinden des EBERTH'schen *Bac.* neben den Colibakterien mit einer gewissen Vorsicht aufzunehmen. (J. Pharm. Chim. [5.] 30. 8—10. 1/7.) PROSKAUER.

Claudio Fermi und Giuseppe Montesano, *Über die Dekomposition des Amygdalins durch Mikroorganismen*. Die Versuche wurden mit einer 3%igen Lsg. von Amygdalin in Bouillon ausgeführt und führten zu dem Resultat, daß das Glykosid unter Bildung von Benzaldehyd zerlegt wird vom *Micrococcus pyogenes tenuis*, von einem *Bacillus emulsinus* genannten Luftbacillus, ferner vom *Bacillus thermophilus*. Weniger konstant spalteten das Amygdalin der *Vibrio METSCHNIKOFF* u. das *Bact. coli*, wogegen Varietäten des letzteren sich indifferent verhielten. Sehr unsicher waren die Resultate beim Diphtheriebacillus, *Bac. megaterium*, bei der *Sarcina aurantiaca*. Die Zers. geschieht nicht in jedem beliebigen Substrate, das Amygdalin enthält. Sie bleibt aus beim *Micrococcus pyogenes tenuis*, ferner beim *Bac. emulsinus* bei Ggw. von Zucker; sie scheint vom lebenden Protoplasma bewirkt zu werden und nicht von einem besonderen von den Bakterien ausgeschiedenen Enzym. (Centr.-Bl. f. Bakter. und Parasitenk. 15. 722—27. [15/4.] Hyg. Inst. Rom.) PROSKAUER.

A. Gottstein, *Eine historische Bemerkung zu dem Aufsätze von Fermi und Montesano: „Über die Dekomposition des Amygdalins durch Mikroorganismen“*. Vf. erinnert an eine Streitfrage zur Ätiologie der Cholera aus dem Jahre 1855. Nachdem SCHMIDT in Dorpat im Blute Cholerakranker das Vorhandensein einer dem Emulsin ähnlichen Substanz angenommen, stellte THIERSCH Vers. an, nach denen nicht das Blut der Cholerakranken, sondern auch der Darminhalt, sowie verschiedene Leichenteile das Amygdalin zu spalten vermögen. Allerdings zeigte auch das Blut anderer Kranken, speziell noch die Darmentleerungen von Typhösen, die gleiche Fähigkeit. THIERSCH brachte den Vorgang mit der Wirkung von „Pilzen“ als den Trägern des Cholerastoffes in Zusammenhang. Auf Veranlassung VIRCHOW's wurden die Vers. von GROHE wiederholt, woraus sich ergab, daß die Amygdalinspaltung nicht für die Cholera spezifisch sei, sondern daß namentlich Blut, Darminhalt und Milzextrakt Typhöser, aber auch das Blut anderer Krankheiten (Struma carcinomat.,

Hydrops durch chron. Bronchitis) die gleiche Eigenschaft bewahren. Freilich vermöge durchaus nicht jede sich zersetzende tierische Substanz diese Spaltung hervorzubringen, „allein ein Körper, der so vielfach vorkommt, kann gewiß nicht der spezifische Mittelpunkt einer Krankheit sein“. VIRCHOW knüpft daran die Hoffnung, daß es gelingen werde, für Cholera, Typhus, Blattern den spezifischen Mittelpunkt einmal zu finden. Die Arbeit von FERMI und MONTESANO liefert nunmehr die Aufklärung. (Centr.-Bl. f. Bakter. und Parasitenk. 15. 896. [29/5.] Berlin.) PROSKAUER.

Heinrich Walliczek, *Die baktericiden Eigenschaften der Gerbsäure (Tannin der Apotheken)*. Die Verss. wurden mit 0,5, 1, 2, 5 u. 10%ig. Legg. bei einer Einwirkungsdauer von 1, 5, 30 Min., 2 und 24 Stdn. auf Bact. coli comm., Milzbrandbacillen bezw. Sporen und Staphylococcus aureus ausgeführt. Das Bact. coli wird bei einer Einwirkungsdauer von 2 Stdn. durch die 0,5%ige Tanninlag. getötet. Milzbrandbacillen, bezw. seine Sporen blieben selbst bei 24-stünd. Einw. einer 10%igen Legg. entwicklungsfähig, obwohl sich eine ausgesprochene Abnahme der Anzahl der Keime bemerkbar machte. Auch eine Verzögerung der Entwicklung war bei den mit Tannin behandelten Bakterien gegenüber den mit Tannin nicht behandelten in den Kontrollverss. wahrnehmbar. Staphylococcus aureus verhielt sich ebenso, wie das Bact. coli comm. Aus allen Zahlen ersieht man, daß die Verlängerung der Einwirkungszeit entschieden energischer wirkte, als die Erhöhung des Prozentgehaltes der Legg., was nach Vf. auch bei anderen Desinfektionsmitteln zutreffen dürfte. (Centr.-Bl. f. Bakter. und Parasitenk. 15. 891—94. [5/5.] Baden bei Wien.) PROSK.

Physiologische Chemie.

Oscar Loew, *Die Energie des lebenden Protoplasmas*. Nach einem historischen Überblick über die früheren Ansichten über die Ursachen der Lebenserscheinungen giebt Vf. eine Darst. seiner eigenen bekannten Ansichten und Arbeiten über diesen Gegenstand. (Imperial Univ. College of Agriculture. Bulletin. Vol. II. Nr. 1. 1—41. Tokio. Komaba.) SACHSSE.

P. Kossowitsch, *Fixieren die Algen freien Stickstoff?* Vf. verneint diese Frage. Dagegen unterstützen die Algen die Stickstofffixierung durch die Bakterien, indem sie diesen einen günstigen Nährboden liefern. (Botan. Ztg. 1894. 97; Chem.-Ztg. Rep. 18. 161. 30/6.) SACHSSE.

J. C. Costerus, *Sachs' Jodprobe in den Tropen*. Nach SACHS erreicht bekanntlich der Stärkegehalt der Blätter kurz vor Sonnenuntergang sein Maximum und kurz vor Sonnenaufgang sein Minimum. Zu dieser Zeit fand SACHS die Blätter zahlreicher Gewächse konstant ganz stärkefrei. Vf. hat nun ähnliche Verss. während seines Aufenthaltes auf Java an verschiedenen tropischen Gewächsen angestellt und dabei gefunden, daß die meisten derselben zur Zeit des Sonnenaufganges noch Stärke enthalten, und zwar zum Teil ganz beträchtliche Mengen. Es gilt dies speziell auch für Nicotiana, die SACHS in unserem Klima am Morgen ganz stärkefrei fand. Die Unters. der Blätter zu verschiedenen Tageszeiten ergab ferner, daß der Stärkegehalt bei vielen Pflanzen schon am Mittag sein Maximum erreicht, um dann entweder konstant zu bleiben oder sogar allmählich abzunehmen. Dies ist namentlich bei großen Strüchern und Bäumen der Fall, deren Blätter im Freien nur ganz ausnahmsweise den ganzen Tag von der Sonne beschienen werden. So fand denn auch Vf., daß der Stärkegehalt in den verschiedenen Tageszeiten zu der Richtung, welche die betr. Blätter zur Sonnenbahn einnehmen, in Beziehung steht. Nach Ansicht des Vfs. spielt das Licht bei der Ableitung der Assimilate eine Rolle. Er schließt dies namentlich aus einem Vers., bei dem verdunkelte Blätter von Delima in 19 Stunden

weniger Stärke durch Ableitung verloren, als belichtete in 4 Stunden. (Ann. Jard. bot. de Buitenzorg 1894. 12. 73; Chem.-Ztg. Rep. 18. 161. 30/6.) SACHSSE.

Max Cremer, Der Stüureabbau des Glykogens. Nach dem Beispiele von C. J. LINTNER, der Stärke unter erhöhtem Drucke der Einw. verd. Oxalsäure ausgesetzt hat, hat Vf. Glykogen derselben Einw. unterworfen. Dabei wurde Isomaltose, in Form von Isomaltosazon dargestellt, erhalten. KÜLZ und VOGEL haben bereits bei dem Abbau durch Fermente Isomaltose unter den Produkten des Glykogens nachgewiesen. Anzeichen für das Vorhandensein von Maltose konnten bisher nicht beobachtet werden. Sollte dieser negative Befund auch in Zukunft unerschüttert bleiben, so wäre die Annahme so gut wie bewiesen, daß in allen Fällen, in denen durch Fermente aus Glykogen (u. Stärke) Maltose entsteht, dies durch Umlagerung primär gebildeter Isomaltose stattfindet. (Z. Biolog. 13. 181—82. 6/7. München. Physiolog. Inst. 20 ep. v. Vf.) SACHSSE.

Max Cremer, Hefe- und Leberzelle. Das Hefeglykogen ist wahrscheinlich ein Anhydrid des Traubenzuckers. Bei dem Digerieren der Hefe mit Chloroformwasser wird es in ähnlicher Weise invertiert, wie das Leberglykogen beim Digerieren der Leber mit Chloroformwasser. Die gärenden Zuckerarten sind vermutlich alle echte Hefeglykogenbildner. Sichergestellt ist dies durch E. LAURENT namentlich für Lävulose. Diese Tatsache führt zu der Vorstellung, daß es überhaupt bezüglich der alkoh. Gärung durch Hefe nur einen einzigen wahrhaft gärungsfähigen Stoff (Traubenzucker oder Derivate desselben?) giebt. Eine solche Annahme erklärt eine Reihe von Thatsachen der Gärungschemie, namentlich auch das von E. FISCHER gefundene Gesetz der Dreizahl der Kohlenstoffatome der gärungsfähigen Zucker (vergl. PERCY FRANKLAND, 94. I. 825). Nicht also, weil die Lävulose dem Traubenzucker in der Gärungsfähigkeit nahesteht, ist sie ein guter Stärke-, Leberglykogen- u. Hefeglykogenbildner, sondern umgekehrt, weil sie ein guter Hefeglykogenbildner ist, gärt sie leicht. Eventuell gilt völlig Analoges auch für d-Mannose und d-Galaktose und mit Rücksicht auf gewisse Milchzucker vergärende Hefen auch für Milchzucker. Das physiologische Verhalten der Hexosen fände dann in ihrer von E. FISCHER ermittelten Konfiguration vollkommenen Ausdruck. (Münchener Medizin. Wochenschr. 1894. Heft 1. Sep. v. Vf.) SACHSSE.

Max Cremer, Umlagerungen der Zuckerarten unter dem Einflusse von Ferment und Zelle. Eine ausführlichere Darst. und Besprechung derselben Fragen, die in der Quelle des vorst. Referats kürzer behandelt sind. (Z. Biolog. 31. 183—90. 6/7. München. Physiolog. Inst. Sep. v. Vf.) SACHSSE.

Max Cremer, Demonstration des Hefeglykogens in den Zellen. Glykogenreiche Bierhefe wurde zur Vernichtung von Fermentwirkung eine Minute lang gekocht und in drei Portionen verteilt. Die erste (die als Kontrollsg. diente) wurde mit W., die zweite mit filtriertem Mundspeichel, die dritte mit einer Diastaselsg. versetzt. Zu jeder Portion wurden einige Tropfen Chlf. gegeben und einige Tage auf 28° erwärmt. In der Kontrollsg. war die Glykogenreaktion mit Jodjodkalium überaus deutlich, in den beiden anderen war sie verschwunden. Dieses Verhalten ist zur Identifizierung des Glykogens im mikroskopischen Präparate sehr geeignet. Vf. hat das Hefeglykogen nach BRÜCKE zunächst als Rohglykogen isoliert und durch fraktioniertes Ausfällen gereinigt. Es stellt, wie das Leberglykogen, ein weißes, neutrales Pulver dar. Die Lsg., in Wasser opalisiert, giebt mit Jod rote Färbung, mit Barytwasser einen Nd., reduziert FEHLING'sche Lsg. auch beim Kochen nicht, wird durch Speichel, Pankreasferment und Diastase invertiert u. zeigt $[\alpha]_D = +198,9$ (sehr nahe mit dem Leberglykogen übereinstimmend). Beim Erhitzen mit HCl erhält man Traubenzucker. Nach SALKOWSKI soll Hefeglykogen vom tierischen Glykogen darin verschieden sein,

daß es sich durch Erhitzen auf 130° wiederum partiell in Cellulose überführen läßt. Vf. konnte diese Umwandlung bei seinem Präparate bisher nicht beobachten. (Münch. Mediz. Wochenschr. 1894. Heft 1. Sep. v. Vf.) SACHSSE.

A. Petit und P. Terrat, Chlor im Harn. BERLIOZ und LÉPINOIS hatten vor kurzem die Behauptung aufgestellt, daß der Harn eine große Menge organisch gebundenes Cl enthalte. Als letzteres bezeichneten sie diejenige Menge des Cl, welche man erhält, wenn man den Harn bei Ggw. von Na_2CO_3 oder KNO_3 verascht, minus der im direkt veraschten Harn ermittelten Cl-Menge. Auf die Haltlosigkeit dieser Annahme hatten Vf. schon vor kurzem a. a. O. hingewiesen. Verascht man den Harn direkt, so entstehen infolge der Ggw. saurer Phosphate größere oder kleinere Cl-Verluste. Fernerhin würde KNO_3 nicht im stande sein, alles etwa organisch gebundene Cl zurückzuhalten. Endlich giebt die Verbrennung des Harns bei Ggw. von Na_2CO_3 zur Bildung von NaCNO Veranlassung, das durch AgNO_3 in neutraler Lsg. bei der Titration nach MOHR ebenso gefällt wird wie NaCl . — Zunächst stellten Vf. wiederum fest, daß durch direkte Verbrennung des Harns ganz erhebliche Cl-Verluste auftreten. Verascht man den Harn dagegen mit KNO_3 , so erhält man gewichtsanalytisch fast die nämlichen Resultate, wie titrimetrisch, vorausgesetzt, daß man die Veraschung bei möglichst niedriger Temperatur vornimmt. Durch Versa. mit bekannten Gemischen von NaCl , NaH_2PO_4 u. Harnstoff wiesen Vf. nach, daß bei der Veraschung sowohl durch NaH_2PO_4 , wie durch Harnstoff Cl-Verluste hervorgerufen werden, und daß bei Ggw. beider Körper sehr beträchtliche Cl-Verluste eintreten. NaH_2PO_4 setzt sich mit NaCl zunächst in Na_2HPO_4 und HCl , später in Na_3PO_4 und HCl um. Es ist daher Sorge zu tragen, daß die Asche alkal. bleibt. Verascht man bei Ggw. von KNO_3 , so entsteht auch Na_3PO_4 und K_3PO_4 , allein anstatt von HCl wird HNO_3 ausgetrieben. Ist neben NaCl Harnstoff zugegen, so bildet sich bei der Veraschung eine Na-Cyanverb. auf Kosten des NaCl , u. es wird HNO_3 oder HCl in Freiheit gesetzt, je nachdem man in Ggw. oder in Abwesenheit von KNO_3 arbeitet. K_2CO_3 wirkt wie KNO_3 .

Da nun die Cl-Bestimmung in der bei Ggw. von KNO_3 hergestellten Asche des Harns keine höheren Resultate liefert, als die direkte Cl-Bestimmung im Harn, so muß man notgedrungen annehmen, daß der Harn keine organischen Chloride enthält oder doch nur Spuren. Säuert man Harn mit HNO_3 an, versetzt mit der zur Fällung des Cl gerade nötigen Menge AgNO_3 -Lsg. oder einem sehr geringen Überschuß an letzterer, macht darauf das Filtrat vom AgCl mit K_2CO_3 alkal. u. filtriert wieder, so erhält man ein Harnfiltrat, das weder durch NaCl , noch durch AgNO_3 -Lsg. gefällt wird. Verascht man das Filtrat, so giebt AgNO_3 -Lsg. nur noch Spuren von AgCl (wenige Milligramme pro Liter Harn), bezw. von einem in Säure unlösl. Ag-Nd., der auch durch Bildung geringer Mengen von AgCN erklärt werden kann. Will man organisch gebund. Cl, das etwa durch ein Medikament in den Harn gelangt ist, bestimmen, so kann man dies nur durch eine Differenzbestimmung ausführen: man bestimmt zuerst Cl direkt im Harn u. darauf in der mit KNO_3 , K_2CO_3 oder Na_2CO_3 hergestellten alkal. Harn-Asche. (J. Pharm. Chim. [5.] 29. 585—91.)

HEFFELMANN.

Karl Baisch, Die Kohlehydrate des normalen Harns. Vf. hat seine früheren Unterss. (93. II. 539) fortgesetzt, er hat die Kohlehydrate des Harns nach BAUMANN's Methode mit Benzoylchlorid und Natronlauge abgeschieden. Diese Benzoyl-ester wurden dann mit Na-Äthylat verseift und die weitere Trennung der Kohlehydrate mit Phenylhydrazin fortgesetzt. Dabei wurde ein Körper von dem F. u. der Zus. des Glukosazons erhalten. Für das Vorhandensein von Traubenzucker im normalen Harn ist damit der Beweis freilich noch nicht völlig erbracht, da Fruktose und andere zum Teil erst synthetisch dargestellte Zucker dasselbe Glukosazon liefern.

Es bedurfte daher noch der weiteren Feststellung, daß der aus dem Harnе gewonnene Zucker gärungsfähig ist und rechts dreht, daß die Rechtsdrehung bei der Vergärung verschwindet, und daß er in dem Verhältnis zur Rechtsdrehung u. zum Gärungsvermögen ein entsprechendes Reduktionsvermögen für alkal. Cu-Lsg. besitzt. Durch den Ausfall aller dieser Verss. sieht Vf. den Beweis, daß Traubenzucker ein normaler Bestandteil des menschlichen Harns sei, vollständig und in unanfechtbarer Weise geliefert.

Neben dem Traubenzucker tritt in dem normalen Harnе, wie schon WEDENSKI behauptet hat, ein Stoff auf, den dieser Forscher für tierisches Gummi zu halten geneigt war. Vf. kann diese Beobachtung ebenfalls bestätigen. Die Substanz wurde bis jetzt noch nicht völlig frei von Verunreinigungen gewonnen. Sie wird aus ihrer wss. Lsg. durch A. gefällt und bildet beim Erwärmen einen flockigen Nd., diese Abscheidung ist indes keine vollständige. Die Substanz giebt noch in erheblicher Verdünnung deutliche Furfurolreaktion, reduziert FEHLING'sche Lsg. nicht, giebt mit Cu-Sulfat u. Natronlauge einen blauen, flockigen, beim Kochen sich nicht schwärzenden Nd. und wird durch verd. Schwefelsäure verzuckert. Diese Verzuckerung erfolgt relativ langsam. Die Substanz giebt keine Glykogen- u. Eiweißreaktionen, dagegen mit Benzoylchlorid und Natronlauge einen in W. unl. Nd. Ausßer dem gärungsfähigen Traubenzucker u. dem erwähnten Harndextrin ist im normalen Harnе noch mindestens eine Furfurol liefernde Substanz vorhanden. (*Ztschr. physiol. Chem.* 19. 339—68. 23/6. Freiburg i. Br. Lab. v. BAUMANN.) SACHSSE.

Ernst Laves, *Das Fett der Frauenmilch*. Das Fett ist sehr arm an flüchtigen und wasserlöslichen Säuren, reich an ungesättigter Säure. Die flüchtigen Säuren enthalten höchstens Spuren von Buttersäure, von Capron-, Capryl- und Caprinsäure annähernd gleiche Mengen. Unter den nicht flüchtigen unl. Fettsäuren befindet sich außer den in tierischen Fetten allgemein vorkommenden Palmitin-, Stearin- und Ölsäuren eine oder mehrere Fettsäuren von niedrigerem Molekulargewicht (wahrscheinlich Myristinsäure). Der F. dieser Fettsäuren liegt zwischen 37—39°, der F. des Fettes selbst bei 30—31°. Das Fett der Frauenmilch ist somit in seiner chemischen Zus. als wesentlich verschieden von dem Fette der Kuhmilch zu betrachten. (*Ztschr. physiol. Chem.* 19. 369—77. 23/6. Straßburg. Physiol.-chem. Lab.) SACHSSE.

T. Araki, *Die chemischen Änderungen der Lebensprozesse infolge von Sauerstoffmangel*. Die sehr umfangreiche Abhandlung, die eine kurze Zusammenfassung ihrer Resultate nicht gestattet, zerfällt in folgende Abschnitte: I. Der Einfluß großer Blutverluste auf den Zucker- u. Milchsäuregehalt im Blute u. Harn. II. Die Alkaleszenz des Blutes und der Glykogengehalt der Leber bei CO-Vergiftung u. bei zu geringem O-Gehalte der geatmeten Luft. III. Versuche an Kaninchen über den Gehalt an Glykogen in Leber und Muskeln, Zucker und Zinklaktat aus Blut und Harn bei Vergiftung mit CO oder Amylnitrit und bei Einw. von O-armer Luft. IV. Der Einfluß der CO-Vergiftung auf die Harnstoffbildung. V. Das Verhalten der Benzoesäure im Organismus bei CO-Vergiftung. VI. Das Verhalten des milchsauren Natrons im Organismus bei CO-Vergiftung. VII. Die Bildung von Milchsäure aus Kohlehydraten durch Einwirkung von Ätzalkali oder Gärung. VIII. Die Verhältnisse der Bildung u. Ausscheidung von Glykose u. Milchsäure bei O-Mangel. (*Ztschr. physiol. Chem.* 19. 422—75. 23/6. Straßburg. Physiol.-chem. Inst.) SACHSSE.

F. Hoppe-Seyler, *Bemerkungen zu der vorstehenden Mitteilung von Araki*. Die Bemerkungen betreffen wesentlich den von ARAKI benutzten Apparat, den Vf. selbst vor längerer Zeit für Verss. anderer Art vielfach gebraucht hat. (*Ztschr. physiol. Chem.* 19. 476—81. 23/6.) SACHSSE.

N. P. Schierbeck, *Zu W. Ebstein's und C. Schulze's: „Über die Einwirkung der Kohlensäure auf die diastatischen Fermente des Tierkörpers“* (94. I. 177). Nach früheren Arbeiten von EBSTEIN übt die CO_2 stets einen hemmenden Einfluss auf die tierischen Diastasen. Dagegen hat Vf. (93. I. 745) gezeigt, daß dieser hemmende Einfluss der CO_2 nur dann auftritt, wenn die CO_2 in saurer Fermentlösung wirkt, während sie im Gegenteil in neutraler u. alkal. Fl. wie jede andere schwache Säure die diastatische Thätigkeit fördert. In der oben zitierten Abhandlung von EBSTEIN u. SCHULZE nähert sich nun EBSTEIN in manchen Punkten der Auffassung SCHIERBECK's, namentlich bestätigt EBSTEIN, daß die CO_2 bei alkal. Reaktion der Fl. stets fördernd wirke. Dagegen gelang es EBSTEIN nicht, bei neutraler Rk. die fördernde Wirkung der CO_2 nachzuweisen. SCHIERBECK spricht nun die Überzeugung aus, daß es EBSTEIN gelingen wird, auch diese Nichtübereinstimmung zwischen seinen Verss. und denen SCHIERBECK's, wie auch zwischen seinen eigenen untereinander zu heben, wenn er seine Verss. unter gewissen, vom Vf. näher beschriebenen Bedingungen wiederholt. (Centr.-Bl. f. Physiol. 8. 210—11. 16/6. Kopenhagen.) SACHSSE.

C. W. Latimer und J. W. Warren, *Zur Ptyalinogenfrage*. Daß in den Drüsen des Magens und des Pankreas die Fermente nicht fertig gebildet, sondern als Vorstufen (Zymogene) vorhanden sind, gilt schon lange für erwiesen. Nur bei den Speicheldrüsen hat es nicht recht gelingen wollen, die Anwesenheit eines ähnlichen Zymogens (Ptyalinogen) festzustellen. LATIMER hat nun die Extraktion mittels Chloroformwasser benutzt, um die Anwesenheit der Zymogene in verschiedenen Drüsen nachzuweisen. Wendet man diese Extraktionsmethode bei den Speicheldrüsen an, so findet man, daß bei vielen Drüsen (namentlich des Kaninchens) ein fertiges Ferment von ansehnlicher Kraft in den Auszug übergeht, während bei anderen (speziell beim Schafe) öfters keine Spur eines amylolytischen Ptyalins zu gewinnen ist. Wenn aber solche Drüsen, die fermentlos sind oder durch mehrmalige Extraktion das fertige Ferment verloren haben, mit ganz verd. Essigsäure in geeigneter Weise behandelt werden, so gelingt es in vielen Fällen, einen Auszug zu gewinnen, der nach der Neutralisation gekochte Stärke in Zucker verwandeln kann. Ausnahmsweise kann man auch den Nachweis führen, daß diese Vorstufe des Fermentes (also ein Ptyalinogen) auch in dem anscheinend fermentfreien Auszug vorhanden ist. Das Zymogen der Speicheldrüsen scheint weniger l. zu sein als die ähnlichen Substanzen in den anderen Drüsen des Verdauungstraktes. (Centr.-Bl. f. Physiol. 8. 211—12. 16/6. Bryn Mawr in Pennsylvania.) SACHSSE.

Dario Baldi, *Einfluss des Bauchspeichels auf die Absorption der Fette*. Die Absorption der Fette im Organismus hängt ganz oder fast ganz von dem Bauchspeichel ab, die Galle hat wenig oder nichts mit dieser Erscheinung zu thun. (Archivio di Farmacologia e Terapeutica 2. Sep. v. Vf. 1—6.) SACHSSE.

Dario Baldi, *Bildung des Zuckers im tierischen Organismus*. Vf. nimmt einen dreifachen Ursprung an: 1. aus dem Zucker, der mit den Nahrungsmitteln aufgenommen wird, 2. durch Umwandlung des Glykogens, 3. durch wirkliche synthetische Prozesse, die von der tierischen Zelle in derselben Weise ausgeführt werden wie von der Pflanzenzelle. (Sep. v. Vf. 1—23.) SACHSSE.

Karl Schmitz, *Die Eiweißfäulnis im Darms unter dem Einflusse der Milch, des Kefyrs und des Käses*. Nach BAUMANN ist die Menge der Ätherschwefelsäuren des Harns abhängig von dem Grade u. der Intensität der Fäulnisprozesse im Darms. Neuerdings hat man nun durch eine Reihe von Beobachtungen eine sehr erhebliche Beeinflussung der Eiweißfäulnis im Darms bei vorwiegender Ernährung mit gekochter und mit saurer Milch kennen gelernt u. Vf. sucht nun die Ursachen dieser Wirkung durch Verss. mit Hunden aufzuklären. Um festzustellen, wie die Zufuhr von größeren

Mengen von Milchezucker bei Hunden die Ätherschwefelsäureausscheidung beeinflusst, wurde zunächst ein Vers. mit diesem angestellt, der aber wegen des alsbaldigen Eintritts von Diarrhöen bei dem Versuchsthier ohne bestimmtes Resultat verlief. Eine ganz bedeutende Abnahme der Ausscheidung der Ätherschwefelsäuren tritt bei Verabreichung von Käse ein. Diese Abnahme ist abhängig von a. der Art des Käses, ob alt oder frisch, b. der Menge des Käses, c. der Verteilung des Käses auf den einzelnen Tag, d. davon, ob das Tier vor der Käsefütterung gehungert hat oder nicht. Die folgende Zusammenstellung ergibt diese Verhältnisse:

		Normalmafs 0,2403 g Ätherschwefels. als			
A. Bei festem Käse, durchschnittlich		0,1004 g	BaSO ₄		
B. Bei frischem Käse.	In einer Portion.	nicht	1 Pfd. K durchschnittlich 0,103 g	„	
		sterilisierter	2 Pfd. K	„ 0,0717 g	„
		Käse	4½ Pfd. K	„ 0,0685 g	„
	In mehreren Portionen.	sterilisierter	3 Pfd. K 0,0594	0,0417 g	„
		Käse	3 Pfd. K 0,024		
		18. Juli Hund hungert 0,0225		0,03317 g	„
1. August Hund hungert 0,000					
2. Aug. Hund hungert nicht 0,045					
		im Mittel			

Eine Erklärung der höchst merkwürdigen Thatsache, daß ein vollständig indifferenten Stoff, der ohne Schädigung des Organismus ertragen wird und zugleich ein Nahrungsmittel ist, wie der frische Käse, die Eiweißfäulnis in so hervorragender Weise hemmen, ja selbst aufheben kann, war nicht leicht zu geben. Ein Versuch, bei dem reines Casein gefüttert wurde, ergab gar keinen Einfluß auf die Darmfäulnis im Sinne der Beschränkung derselben. Es nahmen im Gegenteil die absoluten Mengen eher zu wie ab. Jedenfalls lieferte aber der Versuch den unumstößlichen Beweis, daß das Casein allein auch nicht im geringsten die Darmfäulnis einschränken kann. Nach dem Ergebnis dieses Versuches war es nun nicht mehr zweifelhaft, daß die Wirkung des Käses auf die Darmfäulnis durch denselben Umstand bedingt wird, wie der gleiche Einfluß der Milch, nämlich durch den Zuckergehalt des Käses, daß also die Vers. von HIRSCHLER (86. 581) und von WINTERNITZ (92. II. 178) auch in dem vorliegenden Falle den Schlüssel zur Erklärung liefern. Daß der relativ geringe Gehalt des frischen Käses an Milchezucker einen beträchtlichen Einfluß ausübt, findet eine Erklärung wohl in der Thatsache, daß der Käsestoff dem Zucker als ein Vehikel in den Darm dient, in welchem der Zucker vielleicht annähernd soweit vordringt, bis durch die Eindickung des Darminhaltes einer wirksamen Entwicklung der Fäulnisprozesse Einhalt geboten wird. Der Umstand, daß nach Eingabe von Zucker allein oder als Zusatz zur Nahrung keine solche Wirkung wie mit Milch oder mit Käse zu erzielen ist, dürfte einmal durch die rasche Resorption des Zuckers, zweitens in seiner abführenden Wirkung zu suchen sein.

Vf. teilt noch mehrere Versuche an gesunden und kranken Menschen mit, die ebenfalls die erhebliche Abnahme der Ätherschwefelsäuren nach Ernährung mit Käse bestätigen. (Ztschr. physiol. Chem. 19. 378—400. 23/6. Freiburg i. B. Laboratorium von BAUMANN.) SACHSSE.

Karl Schmitz, *Die Beziehung der Salzsäure des Magensaftes zur Darmfäulnis.* Daß bei Mangel an Salzsäure im Magen eine gesteigerte Darmfäulnis eintritt, ist schon von verschiedenen Seiten ausgesprochen worden. Auf Veranlassung BAUMANN's suchte Vf. die Leg. dieser Frage durch einen einwandfreien Vers. zu erzielen. Derselbe ging dabei von dem Gedanken aus, daß, wenn wirklich die HCl des Magensaftes

die Darmfäulnis beeinflusst, diese bei Hyperacidität des Magens vielleicht eine noch größere, also unter die Norm gehende, Einschränkung erfahren könne, dagegen nicht müsse, weil die zur maximalen Wirkung auf die Darmfäulnis erforderliche Menge bereits mit dem normalen Gehalt des Magensaftes an HCl gegeben sein kann. Traf die erstgenannte Vermutung zu, so war damit auch der direkte Beweis für die Desinfektion des Darmes durch die HCl des Magensekrets erbracht. Verließ der Vers. dagegen negativ, so konnte allerdings auf das Gegenteil nicht geschlossen werden. Als Maßstab für die Darmfäulnis benutzte Vf. die quantitative Bestimmung der Ätherschwefelsäuren im Harn. Die Vers., die zunächst an Hunden angestellt wurden, ergaben keinerlei Beeinflussung der Darmfäulnis durch überschüssige HCl, und Vf. ging dann weiter zu Verss. an Menschen über, die er an sich selbst anstellte. Dabei wurde eine deutliche Abnahme der Ätherschwefelsäure im Harn sichtbar, die, wenn man den höchsten Normalwert und den niedrigsten Wert bei HCl-Zufuhr einander gegenüberstellt, mehr als 40% beträgt, im Verhältnis zum Durchschnitte der Normalbestimmungen aber immer noch ca. 34% ausmacht.

Die Erklärung, weshalb beim Hundeversuch der beim Menschen festgestellte nicht unbedeutende Ausschlag bei HCl-Zufuhr nicht eingetreten ist, muß darin gesucht werden, daß beim Hundemagen bereits eine Hyperacidität normaler Weise besteht, die hinreichend ist, um eine maximale Wirkung auf die Darmfäulnis auszuüben. (Ztschr. physiol. Chem. 19. 401—10. 23/6. Freiburg i. B. Laboratorium von BAUMANN.)

SACHSSE.

Wolcott Gibbs und Edward T. Reichert, *Eine systematische Untersuchung der Einwirkung chemischer Verbindungen, die in bestimmten Beziehungen zu einander stehen, auf Tiere.* Die Vff. sehen sich genötigt, ihre Unterss., über die früher (91. II. 126. 390) berichtet worden ist, abzubrechen, und fassen die bisher bei Phenolen, Kresolen, Nitrophenolen, Nitrobenzolen, Nitranilinen und Toluidinen gewonnenen Resultate zusammen. Allgemeine Folgerungen über den Einfluß der Art und des Ortes substituierender Gruppen lassen sich aus den bisherigen Ergebnissen nicht ziehen. (Amer. Chem. J. 16. 443—49. Juni.)

BODLÄNDER.

Alexander Fajana, *Über die Zersetzung von Tribromsalol durch den tierischen Organismus.* Das Tribromsalol wird beim Durchgang durch den tierischen Körper wenigstens zum großen Teil in Tribromphenol und Salicylsäure zerlegt. Die Ausscheidung des Tribromsalols nach dem Einführen in den Magen von Kaninchen und Ratten beginnt nach 4 Stunden. Nach 4 Tagen ist weder Salicylsäure, noch Tribromphenol im Harn dieser Tiere nachweisbar. Das Tribromsalol, auch in kleinen Mengen in den Magen von Kaninchen eingeführt, verursachte die Abnahme der an Salze gebundenen H_2SO_4 , dagegen Zunahme der Ätherschwefelsäuren. Ein Kaninchen von 2 kg Gewicht verträgt 15 g Tribromsalol; letzteres ist also relativ ungiftig. (Arch. Hyg. 20. 384—91. Hyg. Inst. d. Univ. Prag.)

PROSKAUER.

Peter Borissov, *Die giftige Wirkung des Diamids des Dibenzoxyldiamids und das Vorkommen des Allantoins im Harn.* Vf. benutzte das neutrale Diaminsulfat, das unter die Haut von Hunden injiziert wurde. Bei nicht großen Dosen war nichts besonderes zu bemerken, außer einer schwachen Erregung, bei großen Dosen traten aber starke Erregungszustände mit Sinnesstörungen ein. Diesen folgte eine anfangs schwache, nach und nach stärker werdende Depression, die in echtes Coma überging. In diesem stirbt der Hund nach 1 oder 2 Tagen. Dabei treten Erbrechen und starke Speichelabsonderungen ein. Der Harn war, außer in einem Falle, bei allen Verss. mehr oder weniger stark sauer, während er vorher neutrale oder schwach saure Rk. gezeigt hatte. In keinem Falle ließ sich im Harn unverändertes Diamid nachweisen, dagegen war Allantoin vorhanden. Der größere Teil des Allantoins wird in den ersten Stunden nach der Vergiftung gebildet. Im ganzen

lieferte ein Hund, der 2 g Diamidsulfat bekommen hatte, 0,32 g reines Allantoin, bei dessen Reinigung natürlich erhebliche Verluste nicht zu vermeiden waren. Bei der Unters. des Speichels in den ersten Stunden nach der Vergiftung wurde ebenfalls eine Substanz gefunden, die nach ihren Eigenschaften nichts anderes als Allantoin sein konnte. Die Unters. des Blutes nach dem Tode mit dem Spektroskop ergab keine merkbaren Veränderungen, der Vers., Allantoin darin zu finden, mißglückte.

Bei weiteren Verss. stellte Vf. das Dibenzoyldiamid in Vergleich mit dem Diaminsulfat, der sich unter genau denselben Bedingungen allerdings nicht erzielen ließ, da das Dibenzoyldiamid nicht unter die Haut gespritzt, und das Diamid wegen des dadurch verursachten Erbrechens nicht in den Magen eingeführt werden konnte. Man kann nur sagen, daß unter den vorliegenden Umständen die Wirkung des Dibenzoyldiamids ungefähr fünfmal schwächer als die des Diamidsulfats ist. Dabei ist aber zu bemerken, daß eine Vergleichung der Giftwirkung beider schon deshalb nicht leicht auszuführen wäre, weil die Ursachen des Todes u. das Bild der Wirkung dieser Gifte verschieden sind.

Was die Bildung des Allantoins im Harn anlangt, so hält Vf. dieselbe unzweifelhaft für eine Folge des Diamids. Es ist nicht denkbar, daß es nur infolge von Atmungsbeschwerden entstand, weil diese nicht bei allen Verss. zu bemerken waren. Da die Leber unter normalen Verhältnissen an der Bildung von Substanzen, die dem Allantoin nahe stehen, wie der Harnsäure und des Harnstoffs, beteiligt ist, könnte man daran denken, daß das Allantoin nach der Vergiftung mit Diamid deshalb im Harn auftrete, weil die Thätigkeit der Leberzellen durch die Wirkung des Diamids gestört wurde. (Ztschr. physiol. Chem. 19. 499—510. 23/6. Freiburg i. B. Laborat. von BAUMANN.)

SACHSSE.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

V. K. Dédéek, *Über die Reinigung der Abwässer in der Zuckerfabrik Kopidno.* Die Reinigung geschieht durch Bodenfiltration, wozu 19 000 ha Bodenfläche zu Gebote stehen. In einer Entfernung von 10—12 m sind Saugdrainen in der Weise gelegt, daß die Grundstücke in sieben selbständig arbeitende Filtriersysteme eingeteilt sind. Die Ausmündung der Drainröhren, die 1,2—1,45 m unter Terrain liegen, findet in das Bett eines Mühlbaches statt. Der Boden besitzt felsigen Untergrund (weicher, merglicher Plänerkalk der oberen Kreideformation), welcher leicht zu einem Gemenge von Lehm und kalkhaltigem Lehm verwittert. Der Ackerboden besteht aus diesem Gemenge; auf diesem ruht eine Schicht Schlamm, herstammend von einem ehemaligen Teiche, in einer Dicke von 0,5—1,3 m und gemischt mit einer größeren Menge von saurem Humus und etwas Kalk. Die Saugröhre und Sammeldrains besitzen 50 bis 140 mm Durchmesser. Die Abwässer werden in einem offenen Graben dem Rieselfelde zugeleitet; die Berieselung geschieht nach einem ganz bestimmten System. In unmittelbarer Nähe der Zuckerfabrik befinden sich noch zwei große Dekantations- u. sechs Absetzgruben, aus denen durch ein Koksfilter die Abwässer in den zu den Rieselfeldern führenden Graben fließen.

Die Analysen der Abwässer vor und nach ihrer Bodenfiltration zeigen, daß das Kalium- und Natriumsulfat, das Na- und Ammoniumcarbonat fast völlig und von den organischen Stoffen ca. 50% von dem Boden zurückgehalten werden. Dafür wird eine Anzahl von Bodenbestandteilen durch das W. aus dem Boden ausgelaugt, namentlich CaCO_3 , CaSO_4 und MgCO_3 . Das gereinigte Abwasser ist klar und geruchlos u. den sanitätpolizeilichen Anordnungen entsprechend. In 24 Stdn. fließen den Rieselfeldern 32 880 hl W. zu, u. 36 480 hl W. fließen dafür ab. (Böhm. Zeitschr. f. Zuck.-Ind. 18. 424—31.)

PROSKAUER.

C. Steinmetz, *Kurze Mittheilungen über einige Versuche zur Frage der fäulniswidrigen Eigenschaften der Kohlensäure*. Die Versuche sind im wesentlichen eine Wiederholung der FRAENKEL'schen (89. I. 49) und stimmen in den Resultaten mit denselben überein. Von einer Konservierung des Fleisches in einer CO₂-Atmosphäre kann infolge dessen keine Rede sein, da eine bedeutende Vermehrung der Fäulnisbakterien stattfindet. Besser bewährte sich der kombinierte Einfluß von CO₂ und Trockenheit, wodurch der Fäulnisprozess verlangsamt u. der Eintritt der stinkenden Fäulnis gehemmt zu werden scheint. (Centr.-Bl. f. Bakter. und Parasitenk. 15. 677 bis 680. [10/4.] Hyg. Inst. München.) PROSKAUER.

Heinrich Trillich, *Brennen von Kaffee*. (Nachtrag s. S. 165.) Häufig finden Glasierungen des Röstkaffees mit Zucker oder Ölen statt, gegen welche an sich nichts einzuwenden ist, da sie einen entschieden aromakonservierenden Einfluß ausüben. Diese Zusätze dürfen aber 2%, nicht übersteigen. Gegen die Verwendung von mineralischen Ölen, sowie von Glycerin ist entschieden Verwahrung einzulegen. Von Pflanzenölen genügen 10—20 g auf 1 Ztr. Kaffee. Mineralische Färbemittel, wie Caput mortuum, sind zu verwerfen, weil sie den Schein einer besseren Beschaffenheit des Kaffees erwecken. (Z. anorg. Chem. 1894. 350—51. 15/6.) MEYER.

Fälschung der Nahrungsmittel in den Vereinigten Staaten. Die Überwachung des Verkehrs mit Nahrungsmitteln und die gesetzliche Behandlung der Nahrungsmittelfälschungen in Nordamerika ist zwar in den letzten Jahren erheblich verschärft worden, ermangelt aber begreiflich der Einheitlichkeit. Im allgemeinen schwebt das Beispiel Englands vor. Einige Staaten sind indes an ein Nahrungsmittelgesetz noch nicht herangetreten. Besonderer Schutz wird für die der einheimischen Industrie entstammenden Prodd. von WILEY gewünscht, zutun für das Baumwollsamönl als Surrogat des Olivenöls und für die Gemische aus Baumwollsamönl und Rindetalg als Ersatz für Schweineschmalz. Der Zucker wird als tadelloß hingestellt, Platanensirup und -melasse dagegen sollen häufig mit Rohr- und Stärkezucker verfälscht werden. Nicht besser ist der Honig des Handels, der zur Hälfte etwa mit Glucose versetzt wird. Gemahlener Kaffee ist häufig getrockneter Kaffeesatz, als Thee werden erschöpfte Theeblätter verkauft. Kakao unterliegt häufig der Verfälschung durch fremde Mehle oder durch ein Übermaß an Zucker. Die Verzinnung der Konservbüchsen enthält bis zu 12% Pb. Gemüse- u. Obstkonserven werden durch Cu grün gefärbt. (Rev. intern. falsific. 7. 159—63.) HEFELMANN.

Fälschungen in Belgien. Gummisirup war frei von Gummi oder enthielt Glucose. — Tapioca bestand lediglich aus Kartoffelstärke oder zum Teil. — Olivenöl, Surrogat aus Mohnöl. — Gemahlener schwarzer Pfeffer, verfälscht mit 30% Kartoffelstärke oder mit Abfällen. — Senfpulver, verfälscht mit Mehl, Curcuma, fettem Öl und Sand. — Safran war beschwert mit BaSO₄, Glucose, Honig, Pflanzenfasern, die künstlich mit Säurefuchsin gefärbt waren. — Preßhefe war sehr häufig mit Stärke verfälscht (bis zu 50%). Als reine Preßhefe darf nur stärkefreies Fabrikat verkauft werden. — Bei löslichem Kakao soll der Alkalizusatz, auf Carbonat berechnet, 3%, nicht überschreiten. Die Bezeichnung *ganzer oder voller Kakao* soll nur für nicht entölte, ohne Alkali hergestellte Kakaos zulässig sein; „Schokolade“ soll wenigstens 30% enthülsten Kakao, im übrigen nur reinen Rohrzucker u. höchstens 5% Gewürzstoffe enthalten. Es wird also im allgemeinen auf eine strenge Deklaration der Waren abgezielt. (Rev. intern. 7. 163—64.) HEFELMANN.

A. Lam, *Fälschungen in Holland*. Vom September 1893 bis Januar 1894 wurden als verfälscht oder verdorben befunden: Vollmilch, Magermilch, Butter, Mehl, Puderkakao, Gewürze, Käse, Trockenobst und Fleisch. — Milch. Als Normen (niedrigste Grenzzahlen) für die Beurteilung der vollen Marktmilch gelten: 8% fettfreie Trocken-

substanz, 2,5% Fett und 7% Rahm (CHEVALLIER's Kremometer bei gewöhnlicher Temperatur). Während der Monate Oktober bis Dezember wurden in 5 Ställen mit 6–20 Kühen, im ganzen 34, Stallproben untersucht. Die Rasse der Kühe ist nicht angegeben, wohl aber die Art, und zum Teil auch die Menge des Futters pro Tag. Milch mit <3% Fett wurde nur in einem Stalle, und zwar viermal von 10 Proben beobachtet: 2,66%, 2,87%, 2,91% und 2,85%. Die fettfreie Trockensubstanz sank nur in 2 von 34 Fällen bis nahe 8% (8,06% u. 8,11%) herab; D. der Milch wurde zweimal abnorm hoch über 1,034 (1,0345 und 1,0348) gefunden. Für die Monate September und Oktober setzt Vf. das Minimum des Fettes der vollen Marktmilch auf 2% herab. (Begründung fehlt. D. Referent.) Trotz der ungewöhnlich milden Anforderungen an die Marktmilch wurden sehr zahlreiche Milchfälschungen beobachtet. — *Butter*. Mit Margarine verfälscht. Als niedrigste zulässige REICHERT-MEISSL'sche Zahl wird 18 angenommen; die Unters. erstreckte sich in Verdachtsfällen weiter auf Ermittlung von D_{100}° nach KÖNIG, auf F. des Butterfettes, F. und E. der festen Fettsäuren u. auf Ermittlung der HEHNER'schen Zahl. — *Fette*. Im Laboratorium ausgeschmolzene Fette wurden auf ihre physikalischen und chemischen Konstanten hin untersucht. — *Mehl*. Weizenmehl war mit Roggenmehl gefälscht. Buchweizenmehl enthielt Kartoffelmehl, war verdorben oder durch Mutterkorn verunreinigt. — *Puderkakao* war mit Kartoffelstärke, Sagostärke etc. verfälscht oder enthielt zu viel Kakaochalen. — *Zimmpulver* wies gemahlenes Holz auf, *Gewürznelkenpulver* Kartoffelmehl u. Stiele. — *Thee*: erschoßte Theeblätter. — *Käse* war verdorben, ebenso *Trockenobst*. Äpfelschnitten enthielten Spuren von Zn. — *Fleisch* enthielt CuSO_4 . (Rev. intern. falsific. 7. 164–67. Rotterdam. Städt. Lab.) HEFELMANN.

Van Hamel Roos, Verschiedene Fälschungen. Gefälschter Essig. Vor Jahren wurde in England ein aus Essigsäure, Holzessig und Karamel hergestelltes Kunstessigfabrikat als Malzessig verkauft. Ein „Essig aus Trockenbeeren“ war nur aus Essigsäure bereitet, enthielt nicht einmal Spuren von Traubenbestandteilen und entsprach nicht den Vorschriften des jüdischen Rituals, für das derselbe speziell bestimmt war. — *Anormaler Kaffee*. Gemahlener Kaffee enthielt 4,29% W., 3,57% Asche, 14,45% in sd. W. l. Stoffe und 0,30% Caffein, bestand also aus erschöpftem Kaffeepulver. (Rev. intern. falsific. 7. 167–68. Amsterdam.) HEFELMANN.

L. L'Hôte, Fälschung der Milch durch Entrahmung. Bestimmung des Butterfettes nach Gerber. Das acidbutyrometrische Verf. von GERBER (93. I. 233; II. 665) lieferte dem Vf. bei einer Milch (1.), von der eine Probe entrahmt worden war (2.), eine zweite Probe durch Absetzenlassen eines großen Teiles ihres Fettes beraubt war (3.), und schließlich eine dritte Probe sterilisiert wurde, folgende Ergebnisse:

	Volle Milch 1.	2.	3.	4.
D.	1032,2	1033,7	1031,1	1031,8
Feste Stoffe	12,69	11,64	10,86	12,37
Fett nach ADAMS	3,62	1,93	2,32	3,33
Fett nach GERBER	3,50	1,80	2,20	3,20
Asche	0,71	0,68	0,66	0,67
P_2O_5	0,21	0,19	0,20	0,20

P_2O_5 bestimmte Vf. durch Lösen der Asche in HCl , Zusatz von Ammoniumcitrat und Fällen als Ammoniummagnesiumphosphat. Das GERBER'sche Verf. ist genau genug u. läßt sich, wie das ADAMS'sche, in der Praxis verwenden. (J. Pharm. Chim. [5.] 30. 10–14. 1/7.) PROSKAUER.

Analytische Chemie.

P. A. Boorsma, *Über einige Indikatoren*. Bei dem Gebrauch der Indikatoren ist zu berücksichtigen, daß die Salze derselben häufig auch der Dissociation unterworfen sind, am stärksten diejenigen ohne stark ausgesprochenen sauren Charakter, wie z. B. Phenolphthalein. Die Empfindlichkeit der Indikatoren ist nicht unter allen Umständen die gleiche, im allgemeinen kann jedoch Azolitminsäure (Lackmus) als der empfindlichste betrachtet werden. Für Ammoniak ist dagegen Rosolsäure der empfindlichste Indikator. Bei der Titration von Ammoniaksalzen stört die hydrolytische Dissociation derselben. Dieselbe nimmt zu mit der Verd. u. mit der Temperatur. (Forts. folgt.) (Nederl. Tijdschr. Pharm. 6. 171—82. Juni.) **MUHLERT**.

G. Lunge u. A. Lwoff, *Nachweisung und Bestimmung sehr kleiner Mengen von Stickstoffsäuren*. Für den qualitativen Nachweis von Salpetersäure und salpetriger Säure in sehr geringer Menge (in der Schwefelsäure und im Wasser) ist die Diphenylaminprobe besonders geeignet. Die Ausführung derselben nach LUNGE ist jedoch bei weitem schärfer, als die von A. WAGNER empfohlene, welche bei der Prüfung von Säuren vollkommen versagt. Zur quantitativen Best. kleiner Mengen Stickstoffsäuren auf kolorimetrischem Wege ist das Diphenylamin mehrfach vorgeschlagen worden. Die betr. Methoden geben jedoch ungenaue Resultate. Die Diphenylaminreaktion ist überhaupt für quantitative Zwecke unbrauchbar. Zur Best. der kleinsten Menge Salpetersäure neben salpetriger S. ist dagegen das Brucin hervorragend geeignet, ein Reagens, von dem man, wie es scheint, bisher angenommen hat, daß es auf beide Stickstoffsäuren einwirkt, was nicht der Fall ist. Zur Ausführung der Versa. wurde eine Lsg. von 0,2 g Brucin in 100 ccm reiner konz. Schwefelsäure benutzt. Außerdem ist eine „Normallösung“ zur kolorimetrischen Vergleichung erforderlich, welche $\frac{1}{100}$ mg Stickstoff in Form von Salpetersäure in 1 ccm Schwefelsäure enthält. Man bereitet sie, indem man 0,0721 g reinen Kalisalpeter in 100 ccm W. löst u. von dieser Lsg. 10 ccm mit reiner konz. Schwefelsäure auf 100 ccm bringt. Ein Übelstand der „Brucinreaktion“ schien nur darin zu bestehen, daß die auftretende Färbung von Rot schnell in Orange, dann langsamer in Citronen- oder Goldgelb u. schließlich, aber zuweilen erst nach langer Zeit ($\frac{1}{2}$ —1 Stde.), in ein grünliches Gelb, „Schwefelgelb“, übergeht. Der letztere Farbenton bleibt aber konstant und kann zur kolorimetrischen Messung mit genügender Schärfe benutzt werden. Wie Vff. gefunden haben, kann man durch Erhitzen auf 70—80° den Farbumschlag bis schwefelgelb schon in $\frac{1}{2}$ —1 Minute hervorbringen, was eine sofortige Vergleichung der zu prüfenden mit der Normallösung ermöglicht. Die auf Salpetersäure zu prüfende Fl. kann, wenn es Schwefelsäure von nicht unter 1,7 spez. Gew. ist, direkt benutzt werden, wss. Fl. müssen mit konz. reiner Schwefelsäure versetzt werden, um ungefähr auf obige Stärke zu kommen, also z. B. W. selbst mit dem dreifachen Volum konz. S. Zur Vergleichung benutzt man Cylinder aus weißem Glase, in 50 ccm eingeteilt, welche etwa 5 cm über dem Boden seitliche Glashähne tragen. Am genauesten arbeitet man natürlich mit eigentlichen Kolorimetern. Man giebt in den einen Cylinder 1 ccm der Normallösung und 1 ccm Brucinlösung, füllt mit reiner konz. Schwefelsäure auf 50 ccm auf, gießt das Gemisch in einen Kolben, erwärmt auf 70—80°, kühlt nach erfolgtem Farbenwechsel auf schwefelgelb ab u. gießt die Lsg. in den einen der Cylinder. Genau ebenso verfährt man mit der zu probierenden Fl., worauf der Farbenton in beiden Cylindern gleich eingestellt wird. Erheblichere Mengen von Eisensalzen machen die Brucinprobe etwas weniger empfindlich.

Zum Nachweis und zur Best. der salpetrigen S. hat sich vor allem die empfindliche, zuerst von GRIESS vorgeschlagene Kombination von α -Naphthylamin u. Sulfanil-

säure bewährt. Hierbei ist es nicht nötig, die beiden Komponenten getrennt aufzubewahren. Rötet sich das Reagens nach einiger Zeit durch salpetrige S. aus der Luft, so kann man die Färbung durch Schütteln mit Zinkstaub wieder beseitigen. 0,1 g reines α -Naphthylamin wird durch viertelstündiges Kochen mit 100 ccm W. gelöst, dazu 5 ccm Eisessig oder die äquivalente Menge schwächerer Essigsäure gesetzt, u. eine Lsg. von 1 g Sulfanilsäure in 100 ccm zugefügt. 1 ccm davon zeigt $\frac{1}{1000}$ mg Nitritstickstoff in 100 ccm W. Bekanntlich wächst die Intensität der Färbung mit der Zeit. Da jedoch die relative Färbungsintensität der beiden zu vergleichenden Lsgg., falls sie nur unter ganz gleichen Bedingungen hergestellt und beobachtet werden, stets dieselbe bleibt, so kann die endgültige Ablesung zu jeder beliebigen Zeit geschehen, ohne daß das Resultat darunter leidet. Bei Ggw. von viel freier Mineralsäure tritt die Azoreaktion naturgemäß nicht ein; man setzt in diesem Falle die zur Abstumpfung der S. notwendige Menge Natriumacetat zu. Dieses Hilfsmittel gestattet zugleich, eine „Normallösung“ von salpetriger S. herzustellen, indem man 0,0493 g reines Natriumnitrit = 10 mg N in 100 ccm W. l. und hiervon 10 ccm zu 90 ccm reiner Schwefelsäure setzt. Diese Lsg. enthält die salpetrige S. in der vollkommen stabilen Form der Nitrosylschwefelsäure. 1 ccm = $\frac{1}{100}$ mg Nitritstickstoff. Zum praktischen Gebrauch verdünnt man 1 ccm des Reagens in jedem der beiden Kolorimetercylinder mit je etwa 40 ccm W., setzt etwa 5 g Natriumacetat und 1 ccm der „Normallösung“ in den einen Cylinder, in den anderen das Natriumacetat und 1 ccm der unbekannten Säure zu, mischt sofort gut durch und vergleicht die Farben nach beliebig langem Warten. Das Verfahren ergab für die Gehaltsbestimmung von Nitritlösungen sehr genaue Resultate.

Sollten sich die beschriebenen Methoden zur quantitativen Best. minimaler Mengen von Salpetersäure und salpetriger S. bewähren, woran bei LUNGE's Meisterschaft auf technisch-analytischem Gebiete wohl kaum zu zweifeln ist, obwohl in der vorliegenden Abhandlung für die Salpetersäure gar keine, für die salpetrige S. nur zwei Belegbestimmungen gegeben werden, so würde das besonders für die Vervollkommnung der Wasseranalyse von großer Bedeutung sein. (Z. angew. Chem. 1894. 345—50. 15/6.)

MEYER.

Bericht über die bisherigen Arbeiten der vom Verein deutscher Eisenhüttenleute eingesetzten Kommission zur Einführung einheitlicher Untersuchungsmethoden. Die Kommission hat sich vorwiegend mit der Kohlenstoffbestimmung beschäftigt, u. zwar mit der Bestimmung durch Oxydation mittels eines Gemisches von 25 ccm gesättigter Chromsäurelsg., 150 ccm 20%ig. Kupfervitriollsg. u. 200 ccm konz. H_2SO_4 . Zwischen den Oxydationskolben und die Absorptionsapparate soll für genaue Bestimmungen ein mit glühendem Kupferoxyd beschicktes Rohr eingeschaltet werden. Da die aus dem Oxydationsgemisch entweichenden KW-stoffe gleichmäßig etwa 2% vom Gesamtkohlenstoff enthalten, so kann man das Kupferoxydrohr weglassen und eine entsprechende Korrektur machen. (Stahl u. Eisen 14. 581—91. 1/7.) BODLÄNDER.

J. A. Roelofsen, Die Jodabsorption einiger seltener fetter Öle. Die meisten der untersuchten Öle waren indischen oder brasilianischen Ursprungs. Die Jodabsorption war: *Sinapis nigra* 88,5, *Carthamus tinctorius* 34, Olivenöl 80,9, *Vitis* 135,7, *Arachis-hypogaea* 97, *Bassia latifolia* 61,3, *Gynocardia odorata* 76,2, *Cocos nucifera* 8,3, *Cerbera Theveta* 68,3, Pflanzenwachs 18,8—4,5, *Gomphia parvifolia* 60,1, *Camelia* 94,6 bis 116,3, *Sesamum indicum* 101,6, *Aleurites triloba* 111,8, *Eriodendron anfractuosum* 93,1, *Jatropha curcas* 96,8, *Calophyllum inophyllum* 89,5, *Mauritia flectuosa* 46,2, *Nigella sativa* 119,2, *Helianthus perennis* 52,7, *Raphanus sativus* 121, *Pinus deodora* 127,8, *Terminalia caltapa* 63,6, *Carapa guayanensis* 60,9, *Aloe brasiliensis* 78,7, *Penocarpus* 76,9, *Bertholletia excelsa* 93,2, *Bactris Tucuman* 53,1, *Gossypium herbaceum* 106,7, *Zea Mays* 124,4—138,8, *Dipterocarpus laevis* 171,4, *Schleicheria trijuga* 69,1,

Azadirachta indica 64,5, Anacardium occidentale 165,3, Semecarpus anacardium 80, Linum usitatissimum 154,1, Sesamum orientale 103,1, Peltoccephalus Tracaya 48,6. (Am. Chem. J. 16. 467—69. Univ. of Virginia. Juni.) BODLÄNDER.

Arthur Bornträger, *Nochmals zur Kontrollierung der Fehling'schen Lösung*. Vf. empfiehlt im Gegensatz zu **SAMELSON's** Vorschläge (94. I. 1102), den Titer der **Fehling'schen** Lsg. durch gewichtsanalytische Kupferbestimmung festzustellen, die Prüfung auf den Wirkungswert mit einer Invertzuckerlösung vorzunehmen, welche man nach folgender vereinfachter Methode herstellt (vgl. 94. I. 104): Man löse 4,75, bzw. 0,95 g der nach **HERZFELD's** Methode gereinigten Saccharose in 20, bzw. 5 ccm W. und 5, bzw. 1 ccm Salzsäure von 1,1 spez. Gew., lasse über Nacht bei gewöhnlicher Temperatur stehen, setze etwas Lackmustrinktur hinzu, neutralisiere mit reiner Alkalilauge (ein geringer Überschuss ist unschädlich) und verdünne auf 1 l, bzw. 200 ccm. Die Lösung enthält 0,5 g Invertzucker in 100 ccm. (Z. angew. Chem. 1894. 351. 15/6. Portici.) MEYER.

Béla v. Bittó, *Die Bestimmung des Lecithingehaltes der Pflanzen*. **SCHULZE** u. **STEIGER** hatten gefunden (89. I. 525), daß fein gepulverte Pflanzensamen bei erschöpfender Behandlung mit Ä. an diesen das Lecithin nur teilweise abgeben, daß aber der ungelöst gebliebene Rest sich durch warmen A. leicht ausziehen läßt, und **SCHULZE** und **LIKIERNIK** haben (91. II. 36) darauf eine verbesserte Methode zur Lecithinbestimmung gegründet. Vf. hat nun diese Methode von **SCHULZE** u. **LIKIERNIK** angewendet, zieht aber ihre Brauchbarkeit etwas in Zweifel, weil er gefunden zu haben glaubt, daß das Lecithin auch mit A. erst durch wiederholtes, längere Zeit andauerndes Kochen extrahiert werden kann, während **SCHULZE** und **STEIGER** (Vf. zitiert nur diese Arbeit und scheint die oben erwähnte Arbeit von **SCHULZE** und **LIKIERNIK** gar nicht zu kennen, D. Ref.) zweimaliges, je 1 Stunde andauerndes Auskochen dafür schon als genügend erachten. So erhielt Vf. aus dem Samen von *Capsicum annuum* bei genauer Befolgung der Angaben von **SCHULZE** und **STEIGER** 0,435% Lecithin, während durch Ätherextraktion und hierauf folgendes 10 maliges Auskochen mit A. sich diese Zahl auf 0,926%, nach 24 maligem Auskochen auf 1,391%, und nach 30 maligem auf 1,545% steigerte. Danach war endlich keine Phosphorsäurereaktion mehr zu erhalten. Vf. stellt daher die Anforderung, daß die Substanz behufs quantitativer Bestimmung des Lecithins nach der Extraktion mit Ä. wenigstens 30 mal mit Äthyl- oder 20 mal mit Methylalkohol ausgekocht werde. Jede Auskochen dauert 8—10 Minuten. (Ztschr. physiol. Chem. 19. 488—98. 23/6. Budapest.) SACHSSE.

Seyda u. Woy, *Vergleichung der bei Prüfung von Butter auf Margarinezusatz üblichen chemisch-analytischen Methoden*. Es kommen hier wesentlich drei Methoden in Betracht. Die Bestimmung der **KOTTENDÖRFER'schen** Zahl, der **REICHERT-MEISSEL'schen** Zahl und die **HEHNER'sche** Methode. Die erste Zahl schwankt zwischen 225 bis 233 für reine Butter. Der Durchschnittswert ist 227. Andere Autoren nehmen als unterste Grenze 221 an. Für Margarine beträgt sie etwa 195,5. Die Schwankungen der **KOTTENDÖRFER'schen** Zahl sind nur so groß, daß sich, je nachdem man den einen oder anderen Grenzwert annimmt, etwa 5% Margarine der Bestimmung entziehen würden. Die **REICHERT-MEISSEL'sche** Zahl ist viel schwankender, so daß es schwer ist, einen Grenzwert festzusetzen. Infolge dessen erhöht sich der mögliche Fehler bei Bestimmung der Margarine auf $\pm 30\%$. Die **HEHNER'sche** Methode, den Prozentgehalt der in W. unl. Fettsäuren zu bestimmen, ist sehr zeitraubend u. birgt viele Fehlerquellen. Nach ihren Erfahrungen geben daher Vff. für den genannten Zweck der Bestimmung der **KOTTENDÖRFER'schen** Zahl den Vorzug. (Chem.-Ztg. 18. 906—7. 16/6.) MÜHLERT.

A. H. Pareau u. J. J. Hofman, *Eine Untersuchung auf Ptomaine anlässlich einer Fleischvergiftung*. Vff. untersuchten ein Fleisch, nach dessen Genuß sich etwa 8 Tage dauernde Vergiftungserscheinungen gezeigt hatten. Sie übergossen das feinhackte Fleisch (240 g) mit ca. 300 ccm verd. Salzsäure von 0,25% und kochten damit einige Minuten. Das Filtrat wurde zur Trockne eingedampft, dann mit A. extrahiert, der Extrakt wieder zur Trockne verdampft und diese Behandlung noch einige Male wiederholt. Dabei wurde sorgfältig durch Zusatz kleiner Mengen Salzsäure die Reaktion immer schwach sauer erhalten, um Verlust an Ptomainen durch Verdampfung zu vermeiden. Schließlich wurde der Rückstand in A. gelöst u. mit der eben genügenden Menge einer alkoh. Bleizuckerlag. gefällt. Das alkoh. Filtrat wurde verdunstet, mit HCl-haltigem W. aufgenommen und mit H₂S gefällt, wieder zum Sirup eingedampft und in A. gelöst. In dieser Leg. brachte HgCl₂ eine Fällung hervor. Die Fällung enthielt aus W. teilweise krystallisierbare Ptomaine, die in ihren Rkk. am meisten mit dem Cholin übereinstimmten und stark giftig waren. Das Filtrat, durch H₂S vom Quecksilber befreit, gab zwar auch Ptomainreaktionen, wirkte jedoch nicht giftig. (Nederl. Tijdschr. Pharm. 6. 182—92. Juni.) MUHLERT.

R. Lezé und E. Hilsont, *Die Labprobe der Milch*. Auf den Vorgängen bei Gerinnung der Milch begründen Vff. eine Prüfung der Qualität derselben. Die Wirkung des im Handel vorkommenden Labs ist auf 1 : 10 000 angenommen, so daß 10 000 l frischer Milch, welche auf 35° C. erwärmt ist, mit 1 l Lab in 40 Min. zum Gerinnen gebracht werden können. Zum Zwecke der Milchuntersuchung nimmt man aber die zehnfach größere Menge Lab, um das Gerinnen in 4 Min. zu bewirken, so daß auf 100 ccm Milch 1 ccm einer Leg. von gutem Handelslab in destilliertem W. zugesetzt wird. Die Zeit, in welcher die Milch gerinnt, wird mittels Sekundenzählers ermittelt und ist je nach den Ursachen der Beschleunigung oder Verzögerung des Gerinnens kürzer oder länger.

Die größte Wirkung des Labs findet bei 38° C. statt; Vff. behalten aber die bei den handelschemischen Prüfungen übliche Temperatur von 35° C. bei. Der Einfluss der CO₂ auf die Labwirkung scheint daraus hervorzugehen, daß die unmittelbar nach dem Melken gelabte Milch schneller koaguliert, als 2 oder 3 Stdn. später; entgaste Milch koagulierte langsamer, mit CO₂ versetzte Milch schneller. Die festen indifferenten Stoffe, namentlich das in der Milch vorhandene oder derselben zugesetzte Fett, üben eine beschleunigende Wirkung auf das Koagulieren derselben aus. Entrahmte Milch koagulierte in 6 Min. 4'', mit 20% Rahm gemischt in 4 Min. 24'', mit 50% Rahm in 2 Min. 48''. Der Zusatz von Stärke, Sägespänen wirkt ebenfalls beschleunigend, die vorgängige Erwärmung verzögernd. Diese Verzögerung ist nach vorgängiger Erwärmung auf 60° und selbst auf 70° C. wenig bemerkbar; bei höheren Temperaturen aber wird die für das Gerinnen der Milch erforderliche Zeit immer länger, und zum Sieden gebrachte Milch koaguliert überhaupt nur schlecht und sehr langsam.

Wasserzusatz zur Milch verzögert das Koagulieren etwas. Reine Milch gerann in 3' 11'', mit 5% W. vermischt in 3' 14'', mit 10% W. in 3' 14'', mit 20% W. in 3' 20'', mit 30% W. in 4' 8'', mit 50% W. in 5' 49''. Fortschreitende Säuerung kürzt in steigendem Maße das Koagulieren ab.

Für die Qualität der Milch ziehen Vff. aus der Labprobe folgende Schlüsse. Milch guter Qualität koaguliert in der Zeit von 3½ Min., der Bruch sei rein, gleichmäßig und zeige ein schönes Porzellanweiß. Liegt die Gerinnungszeit unter oder über dieser Grenze, ist der Bruch krümelig oder zähe, so ist die Milch von zweifelhafter Güte u. muß zu näherer Analyse asserviert werden. Zu lange Koagulationsdauer läßt auf den Zusatz von W. oder von alkal. Konservierungsmitteln schließen, auch das vorgängige Kochen der Milch übt diese Wirkung aus. Sehr schnelles Gerinnen

weist auf fremde Stoffe oder Zers. hin. Milch, welche in weniger als 2' gerinnt, ist weder zum unmittelbaren Genuß, noch zur Käsebereitung geeignet. (J. de l'Agric. 26/5.; Milch-Ztg. 23. 362—63.) PROSKAUER.

Rob. Henriques, *Beiträge zur analytischen Untersuchung von Kautschukwaren*. IV. (Forts. zu 94. I. 878.) Vf. hat seine Methode der Untera. von Kautschukwaren weiterer Prüfung unterzogen und hat entgegen den Bedenken von TERRY (93. I. 550) und LOBBY DE BRUYN (94. I. 800) dieselbe überall als zuverlässig befunden. Daß nach BRUYN's Arbeitsweise sich die in unverfälschten Kautschuksorten vorkommenden Harze mitlösten, liegt daran, daß er nach dem Auskochen mit alkoh. Natron den A. nicht wie Vf. zuerst durch Abdampfen entfernt und dann mit W. extrahiert. Vf. giebt die Resultate einiger weiteren Kautschukanalysen:

Kautschuksorte	Schwefel	Asche	Rückstand der Extrakt. mit NaOH	Asche davon	Gelöste Kautschuk- bestandteile (Harze)
Para	6,43%	1,16%	94,90%	2,92%	2,28%
Columbia	9,17 "	1,68 "	94,08 "	5,04 "	1,89 "
Ceara	11,69 "	2,76 "	91,64 "	6,16 "	1,78 "
Mozambique	11,86 "	2,00 "	91,27 "	5,93 "	2,03 "
Sierra Leone	7,44 "	2,20 "	97,42 "	8,38 "	3,13 "
Madagaskar.	11,77 "	1,80 "	90,39 "	5,82 "	3,58 "
Borneo	12,21 "	2,00 "	92,78 "	7,90 "	2,63 "
Accra	11,37 "	3,30 "	92,90 "	9,72 "	3,86 "

(Sämtliche Prozentzahlen beziehen sich auf den ursprünglichen Kautschuk.)

Auffallend ist bei den schlechteren Sorten der bedeutende Aschezuwachs nach der Extraktion mit alkoh. Natron. Es beruht dies auf der Bildung von Alkalisalzen der Kautschukharze, welche in W. unl. sind und auch durch Mineralsäuren nicht zerlegt werden. Die Kautschukharze nehmen beim Vulkanisieren keinen Schwefel auf. (Chem.-Ztg. 18. 905—6. 16/6.) MUHLERT.

Technische Chemie.

F. Förster, *Über die Einwirkung von Säuren auf Glas*. (Z. anal. Chem. 33. 299—322. Charlottenburg. Physik.-techn. Reichsanstalt. — C. 94. I. 243.) HEFELM.

F. Förster, *Über die Erscheinungen bei der Verwitterung der Gläser und bei der Zersetzung derselben durch Wasser*. (Z. anal. Chem. 33. 322—35. Charlottenburg. Phys.-techn. Reichsanstalt. — C. 94. I. 243.) HEFELMANN.

W. Thomason, *Analyse einer Probe alter Schlacke*. Die in Netherton, Staffordshire, gefundene Schlacke stammt aus sehr alter unbekannter Zeit und enthält: 41,9%, FeO, 7,92%, Fe₂O₃, 15,82%, Al₂O₃, 28,15%, SiO₂, 0,20%, Mn, 2,24%, CaO, 1,73%, MgO, 1,15%, K₂O, 0,72%, Na₂O. Es muß also zu jener Zeit der Zusatz von Kalk zur Verschlackung der Gangart unbekannt gewesen und das Erz für sich verschmolzen worden sein, wobei die Kieselsäure als Singulosilikat des Eisenoxyduls verschlackt wurde. (Chem. News 69. 303. 29/6.) BODLÄNDER.

J. L. Beeson, *Eine Untersuchung der Bestandteile der Knoten und Internodien des Zuckerrohres*. Es wurden die Knoten des Zuckerrohres von den dazwischen befindlichen Stücken, den Internodien, getrennt ausgepreßt, und der Saft wurde unters. Der Saft der Knoten unterscheidet sich von dem der Internodien dadurch, daß er wesentlich weniger reduzierenden Zucker enthält, dagegen mehr festen Nichtzucker

und mehr koagulierbare Körper. Die Faser der Knoten enthält mehr Albuminoide und mehr unl. Kohlehydrate, welche leicht in reduzierende Zucker übergehen. Bei der Verwesung des Rohres werden reduzierende Zucker schneller in den Knoten, als in den Internodien gebildet. Das erste sichtbare Prod. der Assimilation durch das junge Rohr ist wahrscheinlich Glykose. Der Vf. glaubt, daß die Funktion der Knoten des Zuckerrohres der der Samen anderer Pflanzen ähnlich ist, nämlich Reservestoffe für die junge Pflanze aufzuspeichern, was auch daraus hervorgeht, daß die isolierten Knoten des Zuckerrohres sich, wenn sie eingepflanzt werden, zu normalen Pflanzen entwickeln. (Amer. Chem. J. 16. 457—64. Louisiana. Juni.) **BODL.**

Max Barth u. Luib, Zur Richtigstellung der Tabelle über die elsaß-lothringischen statistischen Mostuntersuchungen des Jahrganges 1892. Irrtümliche Zahlenangaben über den Gesamtweinsäuregehalt u. den Weinsteingehalt in 1892er elsaß-lothringischen Mosten, sowie einige Druckfehler werden richtiggestellt. Das Referat (93. I. 675) wird durch diese Berichtigungen nicht berührt. (Z. anal. Chem. 33. 345—46. Rufach i/Els.) **HEFELMANN.**

W. Percy Wilkinson, Der Zucker- und Säuregehalt der Moste von Viktoria u. ihre Beziehungen zum Alkoholgehalt der Viktoriaweine. Vf. analysiert eine große Anzahl von Mosten der Jahre 1893 und 1894 und die aus denselben entstehenden Weine und stellt die Resultate in Tabellen zusammen. Aus den Resultaten zieht Vf. folgende Schlüsse. Der Alkoholgehalt der Viktoriamoste und überhaupt der australischen Weine ist um die Hälfte größer als der Alkoholgehalt französischer und deutscher Weine. Dem hohen Alkoholgehalt entspricht ein ebenso hoher Zuckergehalt im Moste. Im Säuregehalte kommen die Viktoriamoste im Durchschnitt den französischen nahe, bleiben aber hinter den deutschen zurück. Da der Zuckergehalt der Viktoriamoste indessen ein sehr hoher ist, so beträgt die Anzahl der Teile Säure auf 100 Tle. Zucker in Viktoria 3,14, in Frankreich 4,13 und in Deutschland 5,65. (Sep. v. Vf. aus Proceedings of the Royal Society of Viktoria 94. 89—118. 10/5.) **FROMM.**

J. Efferont, Einfluß der Fluorverbindungen auf Bierhefe. Kultiviert man Bierhefe in einem Mittel, das Fluorverb. enthält, so gelangt man schließlich dahin, die Hefe an dieses Antiseptikum zu gewöhnen, so daß die Zellen dann Dosen von Fluor ertragen können, die von nicht gewöhnten Zellen nicht ertragen werden würden. Die Gewöhnung der Zellen an das Antiseptikum bewirkt Änderungen im physiologischen Leben der Hefen. Dieselben erlangen eine geringere Reproduktionsfähigkeit, dagegen aber eine starke Erhöhung der Gärfähigkeit. Vf. hat nun untersucht, ob hiermit nicht auch gleichzeitig eine Modifikation der chemischen Arbeit verknüpft ist, indem er das Verhältnis zwischen dem A. und der CO₂ bei der Gärung mit gewöhnten u. mit nicht gewöhnten Hefen bestimmte. Bei diesen Vers., die mit verschiedenen Mostsorten angestellt wurden, ließe sich thatsächlich beobachten, daß jenes Verhältnis schwankt, je nachdem man gewöhnliche Hefen oder mit Fluorverb. gezüchtete anwendet. Der Unterschied ist freilich gering, aber doch beachtenswert, da er konstant bei allen Vers., trotz der Anwendung verschiedener Moste etc., eintrat. Bei einem Vers. war das Verhältnis, entstandener Alkohol geteilt durch entwickelte CO₂, 73,1, wenn angepaßte Hefe angewendet wurde, und 74,9, wenn gewöhnliche Hefe zur Benutzung kam. Neben der stärkeren Produktion von A. durch die angepaßte Hefe geht eine geringere Produktion von Glycerin und Bernsteinsäure einher. Die Anpassung der Hefe an Fluorverb. hat also die chemische Arbeit der Zellen beträchtlich geändert. (C. r. 118. 1420—23. [18/6*].) **SACHSSE.**

F. Thiess, Über die Verwendung von „Masut“, Naphtarückständen für Heizzwecke in Rußland. Unter „Masut“ versteht man in Rußland alle diejenigen Rück-

stände, welche bei der Verarbeitung der Rohnaphta nach dem Abdestillieren des gewöhnlichen Petroleums (Kerosin) im Destillierapparat zurückbleiben. Das Masut ist eine dickzähe Fl. von schwarzbrauner Farbe u. bisweilen grünlichem Schimmer, welche selbst bei sehr niedriger Temperatur nicht erstarrt und erst bei 300° C. siedet. Die Vorzüge der Masutheizung bestehen u. a. in der leichteren Herbeischaffung des Brennmaterials und der leichteren Bedienung. Die Beseitigung der Asche, das Reinigen der Roste und die mühevoll Beschickung und gleichmäßige Verteilung des Brennstoffes auf dem Herde fällt fort. Das Masut wird durch Rohrleitungen zur Feuerungsstelle geführt u. die ganze Heizung durch einen Krahn, welcher die Masutzuführung u. eine Luftzuführungsklappe reguliert, bewirkt. Nach den mitgeteilten statistischen Daten hat die Masutheizung in Rußland eine große Verbreitung gefunden. (Gesundh. Ing. 1893. 673; Hyg. Rundsch. 4. 504.)

PROSKAUER.

F. Breidel, *Wassergas in Amerika*. Vf. wendet sich gegen die Angabe von LUNGE (94. I. 663) über das Fehlen von eigentlichen Gaskohlen in den Vereinigten Staaten und betont im Gegensatz dazu, daß wohl kein Land der Erde an guter Gaskohle so reich sei, wie gerade die nordamerikanische Union. Was die Selbstkosten des Retortengases im Vergleich zu denen des Wassergases betrifft, so stellen sich dieselben für letzteres nach den Angaben des Vfs. bedeutend höher. Dazu kommt noch, daß die Gewinnung von Nebenprodukten beim Wassergas fortfällt. Die Einführung desselben in Amerika wird in erster Linie einer gewaltsam geschaffenen Konkurrenz zugeschrieben, welche darauf ausging, die Preise der Kohlen gasfabriken zu drücken oder dieselben zu ruinieren. In vielen Städten wird $\frac{7}{8}$ Kohlen gas u. $\frac{1}{8}$ Wassergas gemischt, wodurch ein schönes Leuchtgas von etwa 22 Kerzenstärke entsteht. Die Reinigung des Gases wird in den meisten Fabriken mit Eisenoxyd, nicht mit Kalk bewirkt. (Z. angew. Ch. 1894. 392—93. 15/5.) MEYER.

Heinrich Tichauer, *Untersuchungen über Stickstoffgehalt und Ammoniak ausbeute bei der trockenen Destillation verschiedener Brennstoffe*. Unter den stickstoffhaltigen mineralischen Düngemitteln spielt der Chilesalpeter bis jetzt bei weitem die erste Rolle; der Verbrauch an Ammoniaksalzen beträgt in Deutschland nur etwa den vierten bis fünften Teil. Gelänge es jedoch, den in den Brennstoffen enthaltenen Stickstoff vollständig auszunutzen, d. h. in der Form von Ammoniak zu gewinnen, so würde das Ammoniumsulfat dem Salpeter erfolgreiche Konkurrenz machen können, und die (noch in Frage stehende) Gleichwertigkeit beider Düngemittel vorausgesetzt, wäre speziell Deutschland bei vorteilhafter Ausnutzung der im Lande geförderten Steinkohlen in der Lage, seinen eigenen Bedarf an Stickstoffdünger zu decken. Die wirtschaftliche Bedeutung dieser Thatsache ist natürlich längst erkannt worden, und es fehlt nicht an Verss., welche sich teils mit der Ausscheidung des Stickstoffs bei der trockenen Destillation der Brennstoffe, teils mit den Methoden zur Erhöhung der Ammoniakausbeute beschäftigen. Über die Art der Verteilung der stickstoffhaltigen Produkte bei der trockenen Dest. der Steinkohle existieren zunächst exakte Angaben von KNUBLAUCH, welche besagen, daß höchstens 14% des Gesamtstickstoffs als NH_3 wiedergewonnen werden. Von den restierenden 86% konnten in der Koke, im Teer und als Cyan, resp. Ferrocyan (in den Reinigungsmassen) nur etwa 53% wiedergefunden werden, so daß beinahe die Hälfte als gasförmiger Stickstoff aufzutreten scheint. Mit demselben Problem haben sich FOSTER und SCHILLING beschäftigt. Die Resultate des letzteren Forschers sind als genauer anzusehen, als die seiner Vorgänger, weil sie mit Hilfe der exakten KJELDAHL'schen N-Bestimmungsmethode gewonnen wurden, und weil bei der Ermittlung der Verteilung des Stickstoffs auch die Kokeausbeute in Rechnung gezogen wurde. Nach FOSTER sind von 100 Teilen Stickstoff in der Kohle entwickelt: Als Ammoniak 14,5; als Cyan 1,56; N in der Koke 48,68; Rest unbestimmt 35,26%. SCHILLING gibt folgende Tabelle:

	Westf. Kohle	Engl. Kohle	Schles. Kohle	Böhm. Kohle	Sächs. Kohle	Saar- Kohle	Braun- kohle
Gesamtstickstoff in Prozenten	1,50	1,45	1,37	1,36	1,20	1,06	0,52
Davon in der Koke	0,96	1,02	0,95	0,77	0,86	0,85	0,23
Verflüchtigt	0,54	0,43	0,42	0,59	0,34	0,20	0,29
Von 100 Teilen Stickstoff							
a. bleiben in der Koke	80	72	70	69	64	57	38
b. werden verflüchtigt	20	28	30	31	36	43	62

Um den in der Koke gebundenen N zu gewinnen, wandten COOPER u. SCHILLING die Methode des „Kalkens“ der Kohle an. (Vermischen der Kohle mit 2 1/2 % Kalk.) Hierdurch wird, wie SCHILLING fand, aus 100 Tln. Gesamtstickstoff im Mittel 15%, im Maximum 20% NH₃ gewonnen. Eine bedeutende Vermehrung der NH₃-Ausbeute erreicht man bei der trockenen Dest. durch Überleiten von Wasserdampf über die glühende Koke. FOSTER erhielt so aus 100 Tln. N in der Koke: Stickstoff als NH₃ 61,6%; in der zurückgebliebenen Koke 35,0%; als Rest unbestimmt 3,4%. Hierbei ist der Einfluß der angewandten Temperatur von großer Bedeutung. Nähere Angaben über die Zers. des Ammoniaks bei höherer Temperatur enthält eine Arbeit von RAMSAY und YOUNG. Auf demselben Prinzip beruhen die patentierten Verf. von TERVET, BEILBY, H. SIMON und WATSON-SMITH. RICKMANN u. THOMPSON führen einen Teil des Stickstoffs in NH₃ über, indem sie Luft und Wasserdampf zugleich durch ein Kohlenfeuer leiten.

MOND's Verss. über dieses Verf. zeigen, daß bei mäßiger Temperatur mit Dampf allein zweimal soviel NH₃ entsteht, als bei gleichzeitiger Anwendung von Luft und Dampf. Mittels des von MOND konstruierten Apparates, welcher den unzersetzten Wasserdampf wiederzugewinnen gestattet und die Hitze der Gase, welche mit einer Temperatur von 480—500° die Generatoren verlassen, zur Dampferzeugung von neuem nutzbar macht, wird etwa die Hälfte des Stickstoffs in Form von NH₃ gewonnen, d. h. 32 kg Sulfat pro 1 t Brennstoff. MOND hält sein Verf. namentlich für große Konsumenten bei billigen Brennstoffen besonders geeignet und glaubt, daß England die ganze alte Welt mit dem gesamten in Form von Ammoniumsulfat und Natriumnitrat verbrauchten Stickstoff versorgen könnte, wenn nur 1/10 des im Lande verbrauchten Brennstoffes in der von ihm angegebenen Weise auf Ammoniak verarbeitet würde.

Über die Gewinnung von Ammoniak aus Torf haben LENCAUCHEZ u. H. GROUVEN Versuche angestellt, welche jedoch nach Ansicht des Vf. kein großes Vertrauen verdienen.

Im Anschluß an diese Unterss. hat Vf. sich mit dem Stickstoffgehalt und der Ammoniakgewinnung aus Torf, Braunkohlen und Steinkohlen beschäftigt. (Schluß folgt.) (J. f. Gasbel. 1894. 363—68.) MEYER.

Andrew Pears jun., *In England produzierte Jute-faser. Zweite Mitteilung* (vgl. 93. II. 303. 503). Jute, die im Jahre 1893 in England gewachsen war, unterschied sich in ihren qualitativen und quantitativen Rkk. wenig von der im Jahre 1892 gewachsenen; von der indischen Faser unterschied sie sich hauptsächlich durch einen größeren Gehalt an gebundenem Wasser, resp. dessen Elementen. (J. Chem. Soc. London 65. 470—72. Juni. London.) BODLÄNDER.

Preis ausschreiben. Die Firma GUSTAV HAEFNER in Stuttgart setzt drei Preise von 1000, 600 und 300 Mark aus für hervorragend gute *Stiefelwichse*. Die Untersuchung und Feststellung der Proben erfolgt endgültig durch das Laboratorium der

königl. württ. Zentralstelle für Gewerbe und Handel in Stuttgart. Einsendungs-termin: 30. September 1894. Nähere Bedingungen versendet obige Firma auf Ver-langen franko.

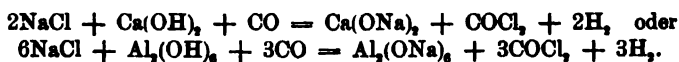
ARENDT.

S. Apple, Klebstift. Zur Herstellung eines Klebstiftes, der, angefeuchtet, wie ein in Klebstoff getauchter Pinsel und als Ersatz eines solchen gebraucht werden kann, giebt Vf. folgende Vorschrift. 28 Tle. Dextrin werden unter Erwärmen in 32 Tln. W. gelöst, in diese Lag. werden 54 Tle. besten Leimes gelegt und 4 Tle. frisch gesiebtes Zinkweiß zugefügt. Nachdem die Masse etwa 8 Stunden gestanden hat, wird das Gefäß im Wasserbade erwärmt, bis der Leim geschmolzen ist. Nach gründlicher Mischung durch Umrühren werden 160 Tle. vorher im Wasserbade geschmolzene Glykose zugefügt und umgerührt. Die Mischung gießt man dann in cylindrische Röhren und läßt sie dort erstarren. Die Glykose giebt dem Stift eine kautschuk-artige Beschaffenheit; je mehr Glykose zugesetzt wird, desto weicher wird der Stift. (Neueste Erf. u. Erfahr.; Pharm. Centr.-H. 35. 406.)

ARENDT.

Patente.

F. v. Hardmuth und L. Benze, Wien, Darstellung von Ätzalkalien. Das Alkali soll aus Halogenalkali durch Einw. von Kohlenoxyd in der Hitze gebildet werden. Um das Alkali in dem Maße seines Entstehens zu binden, damit keine Rückbildung der Halogenverbindung stattfindet, wird gemäß vorliegender Erfindung dem zu zer-setzenden Halogenalkali ein sein Hydratwasser in der Hitze schwer abgebendes Metalloxydhydrat, wie Thonerde- oder Kalkhydrat, zugemischt. Das Kohlenoxyd reißt das Halogen an sich, und das Alkali verbleibt an das Metalloxyd gebunden im Glührückstand:



Der Glührückstand wird in bekannter Weise (Behandeln mit W. eventuell unter Einleiten von Kohlensäure) weiter verarbeitet. (Patentbl. 15. 503. DRP. 74 976. 14/4. 93.)

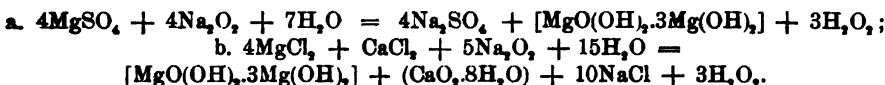
F. v. Hardmuth und L. Benze, Wien, Darstellung von Ätzalkalien. An Stelle der im Hauptpatent genannten Zuschläge bei der Zers. von Halogenalkalien ver-mittels Kohlenoxydgases können dem Halogenalkalimetall auch Metalle (z. B. Kupfer) zugeschlagen werden. Oder es kann ein Gemisch von Halogenalkalimetall, Metall-oxyd und Kohle direkt erhitzt werden. Im letzteren Falle braucht man nicht be-sonders Kohlenoxydgas einzuleiten, da dieses im Verlaufe der Operation gebildet wird. Durch Auslaugen des Glührückstandes, der eine Natriumlegierung enthalten soll, erhält man Ätzalkali und wieder zu verwendendes Metall. Eine weitere Aus-führungsform des Hauptverfahrens besteht in der Verwendung von Generator- oder Wassergas an Stelle des Kohlenoxydgases. (Patentbl. 15. 503. DRP. 75 272. 25/4. 93.; Zus.-Pat. zu 74 976. 14/4. 93. vorstehend.)

G. Lunge, Zürich, u. F. M. Lyte, London, Darstellung von Ätzalkali, Salpeter-säure und Eisenoxyd. Über ein erhitztes inniges Gemisch aus Alkalinitrat u. über-schüssigem Eisenoxyd (z. B. in Gestalt von Purple Ore) wird ein Gemisch von er-hitzter Luft und Dampf geleitet. Das Eisenoxyd wird in einer solchen Menge angewendet, daß die sich ergebende M. bei der Reaktionstemperatur nicht schmilzt, sondern während der ganzen Zersetzungsdauer fest und porös bleibt und somit leicht von dem Gasgemisch durchdrungen werden kann. Es bildet sich Alkaliferriit, das durch Erhitzen mit W. in kautschisches Alkali und fein verteiltes, als Farbe oder für Polierzwecke verwendbares Eisenoxyd zerlegt wird, ferner salpetrige Dämpfe, die in irgend einer geeigneten Vorrichtung in Salpetersäure umgewandelt werden können. (Patentbl. 15. 410. DRP. 74 487. 10/8. 93.)

F. M. Lyte, London, Darstellung von Alkalicarbonaten und Chlor. Die in dem I. Zusatzpatente Nr. 64542 beschriebene Zerlegung des Alkalinitrats mittels Eisenoxyds wird zweckmäßig nach Maßgabe des durch Patent Nr. 74487 geschützten Verfahrens durchgeführt, indem das Eisenoxyd in einer die Porosität des Gemenges sichernden Menge angewendet und durch das poröse Gemenge ein erhitztes Gemisch von Luft und Dampf hindurch gepreßt wird. Das resultierende Alkaliferit wird durch Erhitzen mit W. in wieder zu verwendendes Eisenoxyd und Alkalihydroxyd zerlegt. (Patentbl. 15. 410. DRP. 74538. 17/8. 93. — II. Zus.-Pat. zu 61621. 24/4. 91.)

L. Ph. Hemmer, Aachen, Plastische Masse aus Cement, Wasser und Gummilösung. Die Hauptbestandteile der M. bilden Cement u. Kautschuk-, Guttapercha-, Balata- oder dergl. Leg., welche Stoffe unter Zusatz von W. gemischt werden. Je nach dem Verwendungszweck des Endprod. werden noch andere Stoffe, wie Blei- u. Zinkweiß, Rotmennige, Kreide, Schwerspat, Glaspulver, Quarz, Schwefel etc. zugesetzt. Durch nachträgliches Einlegen in W. oder Wasserglas etc., auch durch Bestreichen mit Wasser oder durch die Feuchtigkeit der Luft erhärtet die Masse. Sie kann als Ersatz für Holz, Metall und Stein dienen und im Maschinen- und Bauwesen, in der Bildhauer- und Steinmetzarbeit verwendet werden. (Patentbl. 15. 375. DRP. 74255. 27/6. 93.)

H. Y. Castner, London, Bleichpulver. Das Bleichpulver (genannt „Bleichnatron“ oder „Bleichsoda“) besteht aus Natriumsuperoxyd u. einem oder mehreren neutralen Salzen der Erdalkalimetalle, z. B. Magnesiumsulfat oder -chlorid oder einem Gemisch von Magnesium- und Calciumchlorid. Diese Mischung braucht man nur in W. zu l., um eine Leg. von Wasserstoffsuperoxyd für den sofortigen Gebrauch herzustellen, wobei als Nebenprod. hauptsächlich Natriumsulfat oder Chlornatrium u. Magnesiahydrat entstehen, sowie auch eine geringe Menge Erdalkalisuperoxydhydrat. Letzteres ist beim Erhitzen des Bleichbades viel beständiger als Wasserstoffsuperoxyd, was für die Bleichung von Stoffen, welche nur schwierig zu bleichen sind, von Bedeutung ist. Beim Auflösen des Bleichpulvers in W. sollen je nach den angewandten Erdalkalisalzen folgende Umsetzungen stattfinden:



Das trockene Bleichpulver enthält wenigstens 7,5% nutzbaren Sauerstoffs u. verliert von demselben beim Lagern nichts. (Patentbl. 15. 358. DRP. 74113. 29/7. 92.)

R. Koeppe & Co., Östrich im Rheingau, Anwendung von Kieselfluorchromverbindungen in der Färberei und Zeugdruckerei. An Stelle des Chromfluorids soll sich in manchen Fällen vorteilhafter eine Verb. von Chromfluorid mit Siliciumfluorid, bezw. Kieselfluorwasserstoffsäure anwenden lassen, um Töne von besonderer Intensität und Schönheit zu erzielen. Die Doppelverb. kann man aus Chromfluorid, Flusssäure und Kieselsäure oder Fluorsilicium oder aus Chromhydroxyd und Kieselfluorwasserstoffsäure herstellen; eine Leg. von 50° Bé. enthält 20% Chromoxyd. Als Formel der Doppelverb. wird $\text{CrF}_3 \cdot 3\text{SiF}_4$ angegeben. (Patentbl. 15. 415. DRP. 74529. 18/5. 93. — III. Zus.-Pat. zu 44493. 29/11. 87.; vgl. C. 88. 1432 u. II. Zus.-Pat. zu 70282; C. 93. II. 960.)

J. Knobloch, Zuckerfabrik Doxan, Station Theresienstadt, Darstellung einer Türkischrotölseife. Zur Herstellung dieser Seife, welche beim Färben mit Alizarin und mit Diaminfarbstoffen, sowie als Zusatz zu Druckfarben an Stelle eines Teiles Türkischrotöl dienen soll, bildet man durch Einw. von Aluminiumverbb. auf Sulfuricinölsäure oder ihre Salze sulfuricinölsäure Thonerde u. behandelt diese mit Natron- oder Kalilauge, oder man kocht Thonerdehydrat mit sulfuricinölsäurem Natron unter Druck. Man teigt z. B. 550 g Thonerdehydrat mit 200 g W. an, setzt alsdann 2 kg Sulfuricinölsäure oder Türkischrotöl u. 1170 g Natronlauge von 35° Bé. zu u. kocht die Mischung so lange, bis eine vollständige Verseifung eingetreten ist, bezw. eine Probe beim Erkalten auf einer Glasplatte erstarrt. (Patentbl. 15. 358. DRP. 74176. 16/5. 93.)

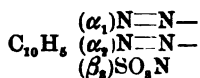
Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin, Darstellung von Tetramethyl-p-diamidodiphenyl- $\beta_1\beta_2$ -naphthylendiamin. $\beta_1\beta_2$ -Dioxynaphtalin und p-Amidodimethylanilin wirken leicht auf einander ein und liefern beim Erhitzen auf 200 bis 220° Tetramethyl-p-diamidodiphenyl- $\beta_1\beta_2$ -naphthylendiamin. Die Base ist unl. in W., wl. in A.; aus Bzl. erhält man sie in Kryställchen vom F. 180°. Verdünnte Mineralsäuren l. die Base leicht auf, Alkalien fällen sie als weissen, käsigen Nd. aus diesen Lsgg. aus. Die Verb. soll bei der Farbstoffdarstellung Verwendung finden. (Patentbl. 15. 466. DRP. 75 044. 5/10. 93.)

Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin, Darstellung sekundärer Disazofarbstoffe aus p-Amidobenzol- α -amidonaphtalin. Als Komponenten können in dem Verf. des Hauptpatentes noch die folgenden Verb. Verwendung finden: $\alpha_1\alpha_2$ -Dioxynaphtalin- $\beta_1\beta_2$ -disulfosäure, $\alpha_1\alpha_2$ -Amidonaphtol- $\beta_1\beta_2$ -disulfosäure u. Dioxynaphtalinsulfosäure K. Die so erhaltenen Farbstoffe färben ungebeizte Baumwolle blau bis tief violett-schwarz. (Patentbl. 15. 490. DRP. 75 099. 25/1. 93. — Zus.-Pat. zu 72 394. 31/3. 92. — C. 94. I. 488.)

Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh., Darstellung von Nilblau mit α -Naphthochinondichlorimid. Beim Erwärmen von α -Naphthochinondichlorimid mit alkylierten beschriebenen nach dem Verfahren der Patentschrift Nr. 68 557 bilden sich Oxazinfarbstoffe, von welchen der mit Diäthyl-m-amidophenol erhaltene mit dem Nilblau der Patentschrift Nr. 45 268 identisch ist. (Patentbl. 15. 365. DRP. 74 391. 16/6. 91.)

Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh., Darstellung von Sulfosäuren der am Azinstickstoff alkylierten Induline. Die in der Patentschrift Nr. 66 361 und deren Zusätzen beschriebenen am Azinstickstoff alkylierten Induline, sowie deren in W. ungenügend lösliche Monosulfosäuren liefern beim Behandeln mit sulfierenden Mitteln (konz. Schwefelsäure in der Wärme, rauchende Schwefelsäure) gelbrote bis rote gut lösliche Di- u. Polysulfosäuren, welche wertvolle Wollfarbstoffe sind. (Patentbl. 15. 489. DRP. 75 017. 21/6. 92.)

L. Cassella & Co., Frankfurt a. M., Darstellung von Sulfosäuren des $\alpha_1\alpha_2$ -Acetnaphthylendiamins. Durch Nitrierung und Reduktion der Acetylverb. $\alpha_1\beta_1$ - oder $\alpha_1\beta_2$ -Naphthylaminsulfosäure gelangt man zu Derivaten des $\alpha_1\alpha_2$ -Naphthylendiamins; aus diesen lassen sich Disazofarbstoffe darstellen, welche in naher Beziehung zu den sogen. sekundären Disazofarbstoffen mit CLEVE'scher Säure in Mittellung stehen, indem beide den Atomkomplex enthalten:



Die bei der Nitrierung erhaltenen Nitroacetnaphthylaminsulfosäuren liefern nach der Verseifung Farbstoffe, welche Wolle grünlich-gelb färben. Die Reduktion der Nitroacetverb. erfolgt glatt ohne Verseifung mittels Eisen und Essigsäure. Die Acetylnaphthylendiaminsulfosäuren verbinden sich auch mit Diazo- u. Tetrazokörpern. (Patentbl. 15. 419. DRP. 74 177. 21/5. 93.)

Dahl & Co., Barmen, Darstellung von β -Dinaphtyl-m-phenylendiamin. Durch Erhitzen von m-Phenylendiamin oder dessen Salzen mit überschüssigem β -Naphtol auf ca. 260°, bis keine Wasser- oder Salzsäureentwicklung mehr bemerkbar ist, entsteht das Dinaphtyl-m-phenylendiamin. Der von RUHEMANN unter diesem Namen beschriebene Körper vom F. 126° hat sich als das Mononaphtyl-m-phenylendiamin erwiesen. Das Dinaphtyl-m-phenylendiamin schm. bei 191°; es ist in k. A., Bzl., Eg., Lg., Chlf. beinahe unl., etwas leichter l. in den genannten heissen Lösungsmitteln. Sehr leicht l. sich dasselbe in heissem Anilin und Aceton und kann daraus schön krystallisiert in Nadeln erhalten werden. In kalter und heisser Salzsäure ist es im Gegensatz zum Mononaphtyl-m-phenylendiamin unl. Unter der Einw. von gewöhnlicher oder rauchender Schwefelsäure löst es sich ebenso wie das Mononaphtyl-m-phenylendiamin in Sulfosäuren überführen. (Patentbl. 15. 419. DRP. 74 782. 22/9. 92.)

Lepsius, B. 235.
 Lezé, R. 257.
 Loew, O. 244.
 Löwenthal, S. 230.
 Luib 259.
 Lunge, G. 254.
 Lwoff, A. 254.
 Maassen, A. 242.
 Massot, W. 232.
 Montesano, G. 243.
 Moreau 239.
 Pareau, A. H. 257.

Pawlewski, B. 237.
 Pears jun., A. 261.
 Petit, A. 246.
 Pfuhl 242.
 Phillips, F. C. 225.
 Reichert, F. T. 250.
 Roelofsen, J. A. 232.
 255.
 Roos, Van H. 253.
 Ruhemann, S. 234.
 Salzer, T. 228.
 Sargent, G. W. 231.

Sawyer, H. E. 233.
 Schierbeck, N. P. 248.
 Schmitz, K. 248. 249.
 Seyda 256.
 Silber, P. 240.
 Smith, E. F. 230. 231.
 Steinmetz, C. 252.
 Terrat, P. 246.
 Thiess, F. 259.
 Thomason, W. 258.
 Tichauer, H. 260.
 Trillich, H. 252.

Tutton, A. E. 228.
 Urban, L. C. 239.
 Vieille 228.
 Walker, C. 238.
 Walker, J. 226.
 Wallace, D. L. 230.
 Walliczek, H. 244.
 Warren, J. W. 248.
 Werner, A. 235.
 Wilkinson, W. P. 259.
 Willgerodt, C. 237.
 Woy 256.

**Ausschließliche Inserats-Annahme
 bei Rudolf Mosse
 Annoncen-Expedition
 für sämtliche Zeitungen
 Deutschlands u. d. Auslandes.**

Hamburg, Berlin, Breslau, Chemnitz, Köln a. Rh., Dresden, Frankfurt a. M., Leipzig, Magdeburg, Mannheim, München, Nürnberg, Prag, Stuttgart, Wien, Zürich, London.

Anzeigen.

**Insertions-Gebühren
 für die
 60 mm breite Petitzeile
 30 Pfennige.**

Platinschmelze und Platinaffinerie

der Tentelew'schen chemischen Fabrik bei St. Petersburg. [140]

Chemisch reines Platin in Barren, Blech, Draht (hart oder weich), Tiegel, Schalen, Konzentrationsgefäße für Schwefelsäure und sonstige Geräte, auch nach Zeichnung.

Platinbruch wird in Zahlung genommen. — Adresse:

Tentelew'sche chemische Fabrik, St. Petersburg.

**Prompte
 Bedienung**

Thüringische Glasinstrumentenfabrik

von **Alt, Eberhardt & Jäger,**
 Ilmenau in Thüringen.

**Reelle
 Preise**

Eigene Hohlglashüttenwerke,

Glasschleiferei, Lampenbläscereien,

Thermometer- und Holzwarenfabriken — Mechanische Werkstatt,

◆ **Schriftmalerei und Emaillieranstalt.** ◆

Spezialität:

[101]

Grosse Glaskörper

(Glocken, Flaschen) bis 40 Liter Inhalt.

Apparate

für alle speziellen Untersuchungen der Technik.

Ärömeter

amtlich geprüft für Wissenschaft und Technik,

Lager von **Glasgefäßen**

für naturwissensch. Museen, Apotheken, Laboratorien.

Vollständige Einrichtungen von chemischen Laboratorien.

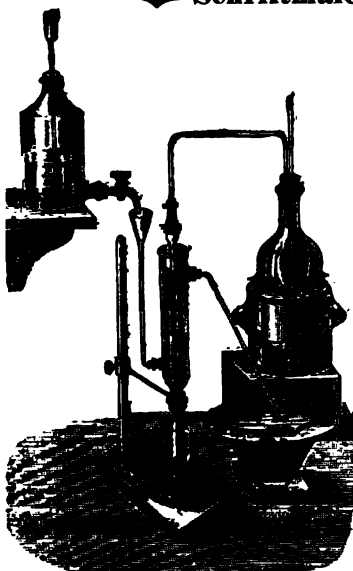
Naturwissenschaftliche Apparate und Utensilien.

Bakteriologische, gasanalytische, bodenkundliche, chemische, physikalische u. mikroskopische Glasapparate.

Amtlich geprüfte Thermometer aus Jenaer Normalglas, sowie Kochflaschen u. Kochbecher aus Jenaer Gerätéglass.

Chemische u. Ärztliche Thermometer
 mit Prüfungsscheinen.

◆ **Sämtliche Apparate werden auf das Exakteste nach neuesten wissenschaftl. Prinzipien ausgeführt und vor dem Versand auf ihre Brauchbarkeit im eignen Laboratorium geprüft.** ◆



Verlag von Wilhelm Engelmann in Leipzig.

Soeben erschien:

**Die wissenschaftlichen Grundlagen
der
Analytischen Chemie.**

Elementar dargestellt

von [149]

W. Ostwald.

8. Preis M. 4.—, gebunden M. 4.50.

Amerika.

[146]

Ein energischer Geschäftsmann mit beträchtlichen Mitteln, seit 16 Jahren selbständiger Apotheker u. Engros-Droguist in New-York, **sucht Vertretungen.** Offert. an Georg Rau, 617 Hudson Street, Hoboken N.-J.

Charpie Holzwolle

liefert in guter Qualität pr. 50 Ko. zu
M 25.— die Fabrik von [147]

**J. Zeller & Co., Sonthofen
Bayern.**

Japanlackfarbe,

peinture brillante du Japon,
schützt Holz und Metalle gegen atmosphärische Einflüsse besser als Ölansrich oder Lacküberzug. [113]

Societät Molijn & Co., Rotterdam.

Jute-Sackband,

4 fach bis 6 fach à 60 Pf. per Kilogr., 8 fach
bis 11 fach à 65 Pf. per Kilogr.

Sackcordel,

gute, starke Qualität à 75 Pf. per Kilogr.

Plombenschnur

zum Zubinden der Säcke, welche plombiert werden sollen, à 100 Pf. per Kilogr.

Näh-Bindfaden

zum Zunähen der Säcke à 110 Pf. per
Kilogr. liefern als Spezialität [138]

**Brüder Holtschmidt,
Braunschweig. 67.**

Eine grössere

[149]

Theerfarben-Fabrik

sucht für die Leitung des wissenschaftlichen Laboratoriums eine

tüchtige Kraft.

Lebensstellung bei hohem Gehalt u. s. w. Nur solche Herren, welche über gründliche Litteraturkenntnisse verfügen und den Nachweis absoluter Selbständigkeit im Bearbeiten chemischer Fragen liefern, können berücksichtigt werden. Offerten und Angabe von Referenzen, sowie des Lebensalters erbeten sub **S. 8965** an **Rudolf Mosse, Köln a. Rh.**

VON PONCET, GLASHÜTTEN WERKE,

Berlin S.O., Köpnickerstrasse 54.



Fabrik und Lager
aller

**Gefässe und
Gerätschaften**

für chem. pharmac.
Zwecke,

desgl. Schau- und

Verpackungsgefässe

für Chemikalien, Drogen,
Parfumerie etc.

Neu Filtrirtrichter mit Innenrippen,
sehr praktisch. [99]

Preisverzeichnisse gratis und franko.

**J. B. Metzler'scher Verlag,
Stuttgart.**

Soeben erschien in unserem Verlag
und ist durch jede Buchhandlung zu
beziehen:

Sprengstoffe und Zündwaren.

Übersicht über die bis zum 26. Juni
1893 ausgegebenen

**Deutsch. Patentschriften
in Klasse 78.**

Von

Dr. C. Häussermann,

o. Prof. an der Technischen Hochschule
Stuttgart.

Preis Mark 4.—. [145]

Central-Blatt.

Vollständiges Repertorium
für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie.

Redaktion: Professor Dr. Rudolf Arendt
in Leipzig-Gohlis, Sidonienstrasse 7, I.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Dr. G. BODLÄNDER in Clausthal i/H. — Dr. E. FROMM in Freiburg i. B. — Dr. HEFELMANN in Dresden. — Prof. Dr. JANEZEK in Agram. — Dr. RICH. JOS. MEYER in Berlin. — Dr. F. MUHLERT in Prag. — Prof. Dr. W. NEERST in Göttingen. — Prof. Dr. F. NIES in Hohenheim. — Prof. Dr. R. SACHSSE in Leipzig. — Dr. A. SAUER in Heidelberg. — Dr. V. WACHTER in Nördlingen. — Dr. A. WIETOL in St. Petersburg.

Verlag von LEOPOLD VOSS in HAMBURG, Hohe Bleichen 34.

LXV. Jahrgang (IV. Folge. VI. Jahrgang) Band II.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände.

Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben. Preis des Bandes 30 Mark.

Inhalt: Allgemeine und physikalische Chemie. A. P. Laurie, Das Verhalten von Legierungen in einem galvanischen Element 265. — F. Kohlrausch und Ad. Heidweiller, Über reines Wasser 265. — G. Carrara, Die Affinitätskoeffizienten der Alkylsulfide für die Alkyljodide 266.

Anorganische Chemie. Emil Tittinger, Über die Löslichkeit von Sulfur praecipitatum in Schwefelkohlenstoff 267. — Agostina Vigna, Bestimmung des Feinheitsgrades des Schwefels 267. — H. Pélabon, Einfluss des Druckes auf die Verb. von Wasserstoff u. Selen 267. — G. Rousseau u. H. Allaire, Bromierte Boracite 267. — Sigmund Waldbott, Flüchtigkeit von Borax 268; Flüchtigkeit von Natriumfluorid 268. — Henri Moissan, Verureinigung des käuflichen Aluminiums 268; Krystallisiertes Aluminiumcarbid 268. — James Lewis Howe, Ruthenium etc. 269. — Dürre, Eigenschaften und Verhalten des Duranmetalles 270. — Eduard Valenta, Löslichkeit des Chlor-, Brom- und Jodsilbers etc. 270. — Ugo Alvisi, Komplexe anorganische Säuren 271.

Organische Chemie. Robert Margulies, Oxydation normaler fetter Säuren 271. — J. Lebedeff, Umwandlung der Elaidinsäure in Isöl- und Ölsäure 271. — N. Saytzeff, Umwandlung der Brassidinsäure in Isoeruka- und Erukasäure 271. — M. Joukowski, Oxydation der Brassidinsäure mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung 271. — S. Talan-zeff, Zur Geschichte der Behensäure 271. — M. C. u. A. Saytzeff, Einw. von Natriumdisulfid u. schweflige Säure auf Öl- u. Erukasäure 271. — A. Saytzeff, Konstitution der Ölsäure, Erukasäure etc. 272. — Carl Mangold, Zur Kenntnis der Ricinusölsäure etc. 272. — D. Vorländer, Anilin und Isodibrombernsteinsäureester 272. — Wyndham R. Dunstan u. Ernest Goulding, Einwirkung von Methyljodid auf Hydroxylamin 272. — Wyndham R. Dunstan u. T. S. Dymond, Reduktionsprodukte von Nitroverb. 273. — M. Jaffé u. B. Kühn, Einwirkung von Thiophosen auf Äthylendiamin 273. — Edmund H. Miller, Succinimid 274. — A. Miolati, Beständigkeit der Imide zweibasischer Säuren 274. — Ernest Lomnitz, Trimethyltrimethylentrilsulfon 274. — D. Gernez, Einw. der Natrium- u. Ammoniummolybdate auf das Drehungsvermögen der Rhamnose 275. — Albert Baur, Nebenprodukte, welche bei der Darstellung des Butyltoluols auftreten 275; Nitroprodukte des Butylbenzols 276; Äthylbutylbenzol 276; Über die Phenole des Butyltoluols etc. 276; Kenntnis des bromierten Butyltoluols 277; Butyl-naphthalin 277; Berichtigung 277. — Samuel C. Hooker u. Elwood Wilson, Umwandlung von o- in p- und von p- in o-Chinonderivate 277. — F. Kehrmann, Über raumisomere Chinonoxime 278. — G. Dacomo, Chemische Funktion der Filixsäure

279. — J. Mauthner u. W. Suida, Kenntnis des Cholesterins 279. — V. Meyer u. J. J. Sudborough, Das Gesetz der Esterbildung aromatischer Säuren 280. — Christoph Hartmann u. Victor Meyer, Darstellung der Jodbenzoesäure 280. — Victor Meyer, Notizen über Äthylnitrolsäure etc. 281. — Christian Göttig, Bildung von Chlorhydrinestern im allgemeinen etc. 281. — Wilhelm Heinisch, Derivate der Veratrumsäure etc. 281; Trockene Destillation des Kalksalzes der Diäthylprotokatechusäure 281. — Hugo Arnstein, Verhalten des trimethylgallussäuren Calciums bei der trockenen Destillation 282. — Berthelot, Phenylhydrazin 282. — H. v. Pechmann, Studien über gemischte Formazylverb. 282. — H. v. Pechmann u. Paul Runge, Spaltungsprodukte der Formazylverb. 284. — H. v. Pechmann, Eigenschaften etc. isomerer Amidine 284. — R. Meldola u. Edgar S. Hanes, Über m-Azoverbb. 285. — Christoph Hartmann u. Victor Meyer, Jodoniumbasen 286. — Georg Wagner, Oxydation cyclischer Verb. 287. — Victor Kulisch, Eine Synthese von Chinolin 289. — C. Pomeranz, Synthese des Isochinolins etc. 289. — Guido Goldschmiedt u. Franz v. Hemmelmayr, Über das Scoparin 290. — G. B. Frankforter, Die Jodide von Narcein 291. — W. Palladin, Die pflanzlichen Eiweißstoffe 291. — Ad. Stengel, Krystallform des Tetramethylbrasillins 291.

Gärungschemie und Bakteriologie. N. v. Chudiakow, Die alkoholische Gärung 291. — Francesco Ravizza, Einwirkung einiger Antiseptica auf die alkoholische Gärung 293. — Nicola Bochiochio, Käsegärung 293. — R. Dreyfus, Über die Schwankungen in der Virulenz des Bacterium coli commune 293. — J. Ury, Schwankungen des Bacterium coli commune in morphologischer und kultureller Beziehung 293. — W. Beckmann, Die typhusähnlichen Bakterien des Straßburger Wasserleitungswassers 294. — R. Emmerich u. E. Weibel, Über eine durch Bakterien erzeugte Seuche unter den Forellen 294. — H. Kossel, Pathogenität des Bacillus pyocyaneus für den Menschen 294.

Physiologische Chemie. N. v. Chudiakow, Die intramolekulare Atmung 295. — W. Pautz, Der Chemismus des Glaskörpers etc. 295. — Fr. Koehne, Verhalten einiger Säureimide im Organismus 296.

Analytische Chemie. G. Vortmann, Elektrolytische Bestimmung der Halogene 296. — A. G. Barbéra, Neues Quecksilberurometer 297. — Edgar F. Smith u. Henry E. Spencer, Elektrolytische Trennungen 297. — Thomas S. Gladding, Bestimmung von Schwefel in Pyriten 297. — Martin Krüger, Bestimmung des Stickstoffes in Nitraten etc. auf nassem Wege 298. — S. W. Johnson, Bestimmung der Phosphorsäure 298. — William C. Day und A. P. Bryant, Pemberton's Methode der Phosphorsäurebestimmung etc. 298. — N. Robinson, Einige Fehlerquellen in unseren Methoden der Kalibestimmung in Düngemitteln etc. 299. — Thomas B. Stillman, Die chemische etc. Unters. von Portlandcement 299. — F. P. Venable, Prüfung der Chloride des Zirkoniums 299. — Charles Baskerville, Abscheidung des Zirkoniums mit Hilfe von schwefliger Säure 299. — F. W. Schmidt, Quantitative Bestimmung des Nickels mittels ammoniakalischen Quecksilbercyanid 300. — Charles Baskerville, Trennung des Titans vom Eisen 300. — Peter Borissow, Bestimmung des Cystins im Harn 300. — Albert Munsche, Bestimmung der Stärke durch alkoholische Gärung 300. — R. Moscheles, Qualitative Unters. von Harnsteinen 301. — F. Filsinger, Zur Unters. des Leinöls 301. — Alfred C. Chapman und J. F. Rolfe, Analytische Konstanten des Robbenöls 301. — Parker C. MacIlhiney, Gantiers Methode zur Bestimmung der Jodzahl von Fetten 301; Methode zur Bestimmung der Kottstorferschen Zahl von dunkel gefärbten Substanzen 302; Quantitative Trennung des Harzöls von Mineralölen 302. — Karl Schwickerath, Zur Wertbestimmung von Drogen 302. — Carl Otto Weber, Zur Analyse der Kautschukwaren 303.

Patente 303.

Namenregister.

- | | | | |
|-------------------------|-------------------------|------------------------|---------------------|
| Allaire, H. 267. | Dacomo, G. 279. | Hartmann, C. 280. 286. | Krüger, M. 298. |
| Alvini, U. 271. | Day, W. C. 298. | Heidweiler, A. 265. | Kühn, B. 273. |
| Arnstein, H. 282. | Dreyfus, R. 293. | Heinisch, W. 281. | Laurie, A. P. 265. |
| Barbéra, A. G. 297. | Dürre 270. | Hemmelmayr, F. v. | Lebedeff, J. 271. |
| Baskerville, C. 299. | Dumond, T. S. 273. | 290. | Lomnitz, E. 274. |
| 300. | Dunstan, W. R. 272. | Hooker, S. C. 277. | Mangold, C. 272. |
| Baur, A. 275. 276. 277. | 273. | Howe, J. L. 269. | Margulies, R. 271. |
| Beckmann, W. 294. | Emmerich, R. 294. | Ilhiney, P. C. M. 301. | Mauthner, J. 279. |
| Berthelot 282. | Filsinger, F. 301. | 302. | Meldola, R. 285. |
| Bochiochio, N. 293. | Frankforter, G. B. 291. | Jaffé, M. 273. | Meyer, V. 280. 281. |
| Borissow, P. 300. | Gernez, D. 275. | Johnson, S. W. 298. | 286. |
| Bryant, A. P. 298. | Gladding, T. S. 297. | Joukowsky, M. 271. | Miller, E. H. 274. |
| Cararra, G. 266. | Göttig, C. 281. | Kehrmann, F. 278. | Miolati, A. 274. |
| Chapmann, A. C. 301. | Goldschmiedt, G. 290. | Koehne, F. 296. | Moissan, H. 268. |
| Chudiakow, N. v. 291. | Goulding, E. 272. | Kohlrausch, F. 265. | Moscheles, R. 301. |
| 295. | Hanes, E. S. 285. | Kossel, H. 294. | Munsche, A. 300. |

Chemisches Central-Blatt.

1894 Band II.

Nr. 6.

8. August.

Allgemeine und physikalische Chemie.

A. P. Laurie, *Das Verhalten von Legierungen in einem galvanischen Element.* Wie der Vf. früher (88. 30. 336; 90. I. 89; 92. I. 275) gezeigt hat, ergibt sich aus der Kurve der elektromotorischen Kräfte von Kupferzinn-, Kupferzink- u. Goldzinnlegierungen gegen die einfachen Metalle bei zunehmendem Gehalt an dem fremden Metall, daß bestimmte Verbb. dieser Metalle mit einander in den Legierungen enthalten sind, während Blei, Zinn, Zink und Kadmium mit einander keine Verbb. bilden, da ein kleiner Gehalt an dem positiveren Element in der Legierung die elektromotorische Kraft so groß macht, als wenn die ganze Elektrode aus dem positiven Metall bestände. Neben diesen beiden Gruppen von Legierungen giebt es noch solche, welche weder sogleich die elektromotorische Kraft des positiveren Elementes ergeben, noch Diskontinuitäten beim Übergang von einer Legierung zur anderen, sondern eine regelmäßige Kurve beim Wechsel in der Zus. zeigen. So verhalten sich Legierungen von Antimon mit Blei gegen Antimon; das Verhalten der Legierungen spricht dafür, daß hier weder eine Verb. zweier Metalle, noch ein mechanisches Gemenge, sondern eine Leg. des einen in dem anderen vorliegt. Legierungen des letzteren Typus ergeben sehr große Schwankungen in den Einzelbestimmungen.

Amalgamiert man Kupfer-, Zinn- oder Kupfer-Zinnlegierungen, so verändert das deren elektromotorische Kräfte gegen die einfachen Metalle nicht. Dies rührt davon her, daß das Quecksilber die in den Legierungen enthaltenen Verbb. nicht dissociiert, sondern unverändert auflöst. Goldzinnlegierungen verhalten sich anders, wenn ihre elektromotorische Kraft gegen Gold mit oder ohne Amalgamierung untersucht wird. Bei Amalgamierung der Legierungen bleibt die Kurve der Abhängigkeit der elektromotorischen Kräfte von der Zus. nicht diskontinuierlich, sondern steigt regelmäßig an, und dies kann nur dadurch gedeutet werden, daß durch Ggw. von Quecksilber die Bindung zwischen Gold und Zinn aufgehoben wird. Ähnliches erfolgt, wenn man die Legierung Cu_2Sn , welche als Verb. durch ihre elektromotorischen Kräfte erkannt worden ist, mit so viel Zink legiert, daß dadurch das Kupfer in die Verb. CuZn_2 übergeführt werden könnte; die elektromotorische Legierung aus 50% Zn, 35% Sn und 15% Cu gegen Cu ist fast genau so groß wie die von Zinn gegen Kupfer, und hieraus folgt, daß das Zink das Zinn aus seiner Verbindung mit dem Kupfer verdrängt hat. — Bemerkenswert ist, daß nur wenige Metalle mit einander Verbb. bilden, u. zwar gerade die, die einander im periodischen System am nächsten stehen. Welche Eigenschaften der Metalle ihre Fähigkeit, mit einander Verbb. zu bilden, bedingt, ist noch nicht aufgeklärt. (London. Chem. Soc. [7/6.*]; Chem. News 69. 310—11. 29/6.)

BODLÄNDER.

F. Kohlrausch und Ad. Heidweiler, *Über reines Wasser.* KOHLRAUSCH hat 1876 durch die Destilliervorrichtung (Fig. 13) und Destillation im Vakuum das bis dahin reinste Wasser mit der Leitfähigkeit $0,25 \times 10^{-10}$ bei 18° dargestellt. Das Destilliergefäß hat seitdem beständig mit Wasser gefüllt gestanden und dadurch sind Glas und Elektroden so ausgelaugt worden, daß jetzt Wasser erhalten wurde, welches bei 18° die Leitfähigkeit $0,04 \times 10^{-10}$ besitzt; es ist dies sicher das reinste

Wasser, welches bisher existiert hat. Zutritt von Luft steigert die Leitfähigkeit des Wassers auf das Zehnfache; wie weit dies durch den Kohlensäuregehalt oder durch die anderen Bestandteile der Luft bewirkt wird, ist noch nicht festgestellt.

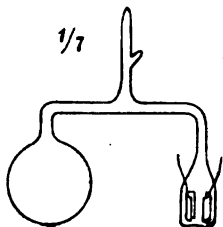


Fig. 13.

Langer Stromschluss vermehrt die Leitfähigkeit des Wassers bis auf mehr als das Doppelte. Diese Steigerung verschwindet aber nach Aufhören des Stromes von selbst. Vielleicht werden durch Elektrolyse von Glasbestandteilen leitende Substanzen in die Lösung getrieben, die dann etwa unter dem Einfluß einer minimalen Menge Kohlensäure in ihrer Wirkung neutralisiert werden. Der Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit ist groß, und um so größer, je reiner das Wasser ist. Der Temperaturkoeffizient des reinsten Wassers ist etwa 0,0532 K. für 1°. Als Temperaturkoeffizient der Verunreinigungen ergibt sich der

Wert 0,02132. Wenn die Leitfähigkeit des Wassers nur von der Menge der elektrolitisch gespaltenen Moleküle desselben abhängt, läßt sich die Menge derselben nach dem Gesetz der unabhängigen Wanderungen bei verschiedenen Temperaturen durch die Gleichung ausdrücken:

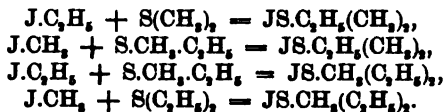
$$k = \alpha(319 + 7,5t) \cdot 10^{-4}.$$

Andererseits ergibt sich eine Beziehung der Anzahl dissociierter Moleküle W , α , zur Temperatur aus der VAN'T HOFF'schen Gleichung:

$$\frac{1}{\alpha} \cdot \frac{d\alpha}{dT} = \frac{s}{2AR.T^2},$$

worin s die Dissociationswärme des Moleküls, A das Wärmeäquivalent der Arbeitseinheit und R die Gaskonstante bedeutet. Hieraus berechnet sich der Temperaturkoeffizient des Wassers für 18° zu 0,0581 und aus dem beobachteten Temperaturkoeffizienten läßt sich die Menge der Verunreinigungen, deren Koeffizient 0,021 ist, berechnen. Danach müßte reines W . bei 18° die Leitfähigkeit $0,0361 \times 10^{-10}$ besitzen. Die Differenz gegen die geringste beobachtete Leitfähigkeit rührt, wenn die Verunreinigungen Salze waren, von einer Beimengung von 0,000 000 04 g-Äquivalent im Liter her. Der beobachtete Gang der Leitfähigkeit zwischen -2° und 50° stimmt mit dem aus obigen Formeln berechneten sehr gut überein, und es wird dadurch die Hypothese von ARRHENIUS und die VAN'T HOFF'sche Theorie der Lösungen aufs schlagendste bestätigt. Die Menge des in 1 ccm W . vorhandenen dissociierten W . ergibt sich aus diesen Beobachtungen zu $6,3 \times 10^{-10}$ bis $44,7 \times 10^{-10}$ g zwischen 0° u. 50°. Es beträgt also die Dissociationskonstante des Wassers bei 18° $0,8 \cdot 10^{-7}$, bei 25° $1,05 \cdot 10^{-7}$. (Z. physik. Chem. 14. 317—30. Straßburg. 15/6.) BODL.

G. Carrara, Die Affinitätskoeffizienten der Alkylsulfide für die Alkyljodide. Vf. hat die Geschwindigkeit der Rk. bei folgenden vier Gleichungen bestimmt:



Die Zahlen für die Geschwindigkeit der Bildung sind bei den Gleichungen größer, wo Jodmethyl in Rk. tritt. (Atti R. accad. dei Lincei Roma [5.] 3. I. 504—9. [20/5.°])

SACHSSE.

Anorganische Chemie.

Emil Tittinger, *Über die Löslichkeit von Sulfur praecipitatum in Schwefelkohlenstoff*. Entgegen den von vielen Seiten gemachten Angaben konnte Vf. feststellen, daß weder der gewöhnliche Stängenschwefel, noch die Schwefelblumen sich leicht und vollständig in CS_2 auflösen. Der nach der Österr. Pharmakopoe bereitete präzipitierte Schwefel l. sich rasch und ganz in 4 Tln. CS_2 auf. Als Löslichkeitsgrenze kann für die Praxis das Verhältnis 1 : 5 normiert werden. Man besitzt im CS_2 ein einfaches Mittel zur Beurteilung der richtigen, der Pharmakopoe entsprechenden Darst. des S. praecipit. Das Präparat muß sich in der Kälte in der oben angegebenen CS_2 -Menge auflösen. Das aus der Calciumhyposulfitlsg. durch Salzsäurezusatz, der noch bei schwach alkal. Rk. unterbrochen wird, ausgefällte S erfüllt diese Bedingung, während aus der sauren Lsg. erhaltener S. nur teilweise in 5 Tln. CS_2 löslich ist. (Pharm. Post 27. 297. Chem. Univ.-Lab. Czernowitz.) PROSKAUER.

Agostina Vigna, *Bestimmung des Feinheitsgrades des Schwefels*. Vf. vergleicht zwei Methoden, die zu diesem Zwecke dienen, mit einander. Die eine beruht auf der Anwendung von Sieben, die andere auf der Anwendung der Röhre von CHANCEL. Diese Methode, über die sich Vf. allerdings nicht näher ausspricht, ist der ersten vorzuziehen. (Staz. sperim. agric. ital. 26. 387—88. April.) SACHSSE.

H. Pélabon, *Einfluß des Druckes auf die Verbindung von Wasserstoff u. Selen*. Die Steigerung des Druckes vermehrt die Menge von Selenwasserstoff, die sich bei einer gewissen Temperatur bildet, nur sehr wenig. Am vorteilhaftesten macht sich der Einfluß des Druckes bei niederen Temperaturen geltend. (C. r. 119. 73—75. [2/7.*]) SACHSSE.

G. Rousseau und H. Allaire, *Bromierte Boracite*. Vff. haben schon früher (93. II. 388) ähnliche Verb. dargestellt, indem sie Bromdämpfe über ein auf Rotglut erhitztes Gemisch des Metalls und von Boronatrocalcit gehen ließen. Diese Methode ist allgemein und hat die Darstellung der folgenden Verbindungen erlaubt. *Bromierter Magnesiumboracit*, $6\text{MgO} \cdot 8\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgBr}_2$. Die Verb. kann zwar nach der angedeuteten Methode erhalten werden, ein reineres Prod. erhält man aber nach der Methode von HEINTZ, indem man ein äquimolekulares Gemisch von MgBr_2 u. NaBr mit etwas Borax u. Borsäure in einem Platintiegel auf Rotglut erhitzt. Der bromierte Magnesiumboracit krystallisiert in farblosen Würfeln und Tetraedern. *Bromierter Zinkboracit*, $6\text{ZnO} \cdot 8\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZnBr}_2$. Diese Verb. ist schon früher (93. II. 388) beschrieben. Man erhält sie auch leicht, wenn man ein äquimolekulares Gemisch von Bromzink und Bromnatrium in einem Platintiegel erhitzt u. dann eine kleine Menge geschmolzenen Borax u. glasige Borsäure zusetzt. Nach langsamem Erkalten nimmt man mit W. auf. Dieser Boracit erscheint in Tetraedern, Dodekaedern u. Würfeln. *Bromierter Kadmiumboracit*, $6\text{CdO} \cdot 8\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{CdBr}_2$. Diese Verb. wie die folgenden wurden erhalten durch Einw. von Brom auf ein Gemisch von getrocknetem Boronatrocalcit mit Stücken des Metalls bei Dunkelrotglut in einer böhmischen Röhre. Die erkaltete M. wird mit W. gewaschen und dann in der Kälte mit rauchender Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure digeriert. Der Kadmiumboracit bildet farblose Tetraeder oder Dodekaeder. *Bromierter Manganboracit*, $6\text{MnO} \cdot 8\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{MnBr}_2$, krystallisiert in Würfeln und farblosen Tetraedern. *Bromierter Kobaltboracit*, $6\text{CoO} \cdot 8\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{CoBr}_2$, bildet Tetraeder u. Dodekaeder, die im durchscheinenden Lichte grün, im reflektierten Lichte violett aussehen. *Bromierter Nickelboracit*, $6\text{NiO} \cdot 8\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{NiBr}_2$, bildet gelbe Tetraeder und Dodekaeder. So weit wie bei der Darst. dieser Verb. Boronatrocalcit angewandt wurde, enthalten dieselben sämtlich 1% Ca isomorph substituiert. (C. r. 119. 71—73. [2/7.*]) SACHSSE.

Sigmund Waldbott, *Über die Flüchtigkeit von Borax*. Erhitzt man Borax lange Zeit, nachdem er vollständig entwässert ist, über einem Gasgebläse, so erleidet er einen Gewichtsverlust, der nur von der dargebotenen Oberfläche abhängig u. der Erhitzungszeit angenähert proportional ist. Es werden in der Stunde bei einer Einwaage von 1 g etwa 0,035 g verflüchtigt. Der Rückstand hat den der Formel $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_{10}$ entsprechenden Borgehalt, woraus folgt, daß sich der Borax als solcher und nicht dessen Dissociationsprodd. verflüchtigt haben. Bei Erhitzung über einem gewöhnlichen Bunsenbrenner trat nach einer Stunde ein Gewichtsverlust von 4 mg ein. Auch stärker basische Borate erleiden durch längere Erhitzung einen Gewichtsverlust; es wurde nicht festgestellt, ob auch hierbei das Salz als solches sich verflüchtigt, oder ob eine Dissociation eintritt. Durch 60-stünd. Erhitzung in einem von GEITH in Coburg konstruierten Muffelofen auf 1410° verloren 12,3 g entwässerter Borax 6 g; nach 3-stünd. Erhitzung auf 954° erlitten 7,6 g einen Gewichtsverlust von 0,11 g. — Eine erhebliche Fehlerquelle in der Bestimmung von Borsäure nach den Methoden von ROSE und SCHAFFGOTSCH scheint in der Verflüchtigung von Boraten nicht zu liegen. (Cincinnati Section [15/2.*]; J. Amer. Chem. Soc. 16. 410—18. Juni.) BODL.

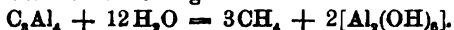
Sigmund Waldbott, *Über die Flüchtigkeit von Natriumfluorid*. Die Methode der Borsäurebestimmung von REISCHLE, nach welcher das Borat mit Ammoniumfluorid erhitzt wird, wobei alle Borsäure als Ammoniumborfluorid verflüchtigt wird, giebt sehr gute Resultate; indessen ist bei Ausführung der Methode zu beachten, daß das Fluorammonium keinen Rückstand hinterläßt, oder daß für einen solchen eine Korrektur geschaffen wird. Auch die Verflüchtigung des Fluornatriums ist zu berücksichtigen. Der Vf. stellte fest, daß eine sechs Minuten lange Erhitzung von 0,55 g NaF durch einen Bunsenbrenner einen Verlust von 0,4% bewirkt; nimmt man eine kleinere Einwaage, so ist der prozentische Verlust größer. Durch genügend große Einwaage u. nicht zu lange u. heftige Erhitzung kann man den aus der Verflüchtigung entspringenden Fehler so weit reduzieren, daß er zu vernachlässigen ist. (Cincinnati Section [15/2.*]; J. Amer. Chem. Soc. 16. 418—20. Juni.) BODLÄNDER.

Henri Moissan, *Verunreinigung des künstlichen Aluminiums*. Die bis jetzt bekannten Verunreinigungen sind Eisen und Silicium. Das Eisen stammt aus dem Mineral, den Elektroden u. den Tiegeln, nach MINET kann schon eine geringe Menge Eisen einen sehr schädlichen Einfluß auf das Aluminium haben, läßt sich aber durch die Reinheit des zur Darst. des Aluminiums angewandten Minerals, sowie durch die sorgfältige Fabrikation der Elektroden und Tiegel vermeiden. Schwieriger ist es, das Silicium auszuschließen, dessen Wirkung in vielen Fällen auch nicht schädlich ist. Neben dem Eisen und Silicium finden sich aber in dem Aluminium noch zwei andere bisher unbekannte Verunreinigungen, nämlich Stickstoff und Kohlenstoff. Löst man käufliches Aluminium in 10%ig. Kalilauge auf, so entwickelt sich neben Wasserstoff Ammoniak, das man durch NESSLER'sches Reagens nachweisen kann. Läßt man einen Strom Stickstoff in geschmolzenes Aluminium treten, so sättigt man es mit dem Gase. Das Metall zeigt dann eine kleine Verminderung seiner Bruch- und Zugbelastung.

In viel größerer Menge findet sich Kohlenstoff im Aluminium, der bei dem Auflösen des Metalls zurückbleibt. Vf. fand 0,104, 0,108 und 0,08% C. Die physikal. Eigenschaften des Aluminiums werden dadurch in noch viel ungünstigerem Maße beeinflusst, als durch den Stickstoff. Es ist indes zu hoffen, daß der Elektrometallurgie bald die Herstellung eines reineren und konstanter zusammengesetzten Aluminiums gelingen wird. (C. r. 119. 12—15. [2/7.*].) SACHSSE.

Henri Moissan, *Krystallisiertes Aluminiumcarbid*. Zur Darst. benutzt man den vom Vf. früher (94. I. 132) beschriebenen elektrischen Röhrenofen. Schiffchen aus Kohle, die mit Aluminium gefüllt sind, werden in die Röhre aus Kohle gestellt, die

von Wasserstoff durchströmt wird. Man erhitzt 5–6 Minuten lang mit einem Strom von 300 Amp. und 65 Volts. Dann läßt man im H-Strome erkalten und findet die Schiffchen mit einer grauen M. erfüllt, die aus Aluminium u. dem gesuchten Carbid besteht. Um das Carbid von dem überschüssigen Metall zu befreien, zerteilt man die Schmelze in Stücke von 1–2 g, und behandelt höchstens 2–3 g von denselben mit konz. Salzsäure, wobei man die Röhre, in der die Operation vorgenommen wird, in Eiswasser stellt. Es ist wichtig, jede Temperaturerhöhung zu vermeiden und so schnell wie möglich zu verfahren, denn W., selbst kaltes, zersetzt Aluminiumcarbid. Man erhält schöne gelbe, durchsichtige Krystalle, von denen manche 5–6 mm Durchmesser haben. Ihr D. ist 2,36. Chlor greift das Aluminiumcarbid bei Rotglut an, wobei amorpher Kohlenstoff zurückbleibt. Ähnlich wirkt Brom. Die merkwürdigste Rk. des Aluminiumcarbids ist die mit W., die schon bei gewöhnlicher Temperatur langsam erfolgt, und Methan liefert. Da die Zus. des Carbids C_2Al_4 ist, so erfolgt die Zers. nach der Gleichung:



(C. r. 119. 16–20. [2/7.*].)

SACHSSE.

James Lewis Howe, *Ruthenium und seine Nitroschloride*. Der Vf. bestätigt die Angabe von JOLY (89. I. 127), daß das rote Salz von CLAUS, welches auch bei der Einw. von Königswasser auf die Leg. der Schmelze des Rutheniums mit Ätzkali und Salpeter u. Fällung durch Chloralkalien entsteht, eine Verb. des Nitroschlorides ist. Neu dargestellt wurden das *Rubidium-* und *Cäsiumnitroschlorid*. Beide werden aus konz. Legg. oder in der Wärme wasserfrei als hellpurpurfarbenes Pulver oder aus verd. Legg. in wasserhaltigen Krystallen erhalten. Die letzteren von der Zus. $2RbCl.RuCl_2.NO.2H_2O$, resp. $2CsCl.RuCl_2.NO.2H_2O$ sind einander isomorph u. bilden dunkelpurpurfarbene, monokline Krystalle. Nach CLARK ist für das Cäsiumsalz $a:b:c$ 1,698:1:1,177, β $76^\circ 11'$, für das Rubidiumsalz $a:b:c$ 1,692:1:1,242, β $76^\circ 50\frac{1}{2}'$. Bei 25° 100 Teile W., 0,57 des wasserfreien u. 114,3 Teile des wasserhaltigen Rubidiumsalzes, 0,20 Teile des wasserfreien u. 105,8 Teile des wasserhaltigen Cäsiumsalzes. Beim Erhitzen des Kaliumsalzes wird Stickoxyd nur unter gleichzeitiger Abspaltung von Chlor abgegeben. Harnstoff, Wasserstoffsuperoxyd, Ferrosulfat, Kupferchlorür oder Zinnchlorür greifen die Legg. der Nitroschloride nicht an. Kaliumpermanganat spaltet nur in alkoh. Legg. die NO-Gruppe als salpetrige Säure unter Bildung des Rutheniumtrichlorides an. Natriumhypobromit greift in der Kälte das Nitroschlorid unter Gasentwicklung an, u. beim Ansäuern mit HCl entweichen RuO_3 und Brom. Ferrocyankalium greift nur in neutralen Legg. beim Erwärmen das Nitroschlorid an, SO_2 nur in warmer alkoh. Legg., Cyankalium entfärbt die Legg. beim Erwärmen, Oxalsäure hat keinen Einfluss. Von Legg. der Schwermetalle geben nur Merkursalze und Silbernitrat Ndd. mit Nitroschloridlegg. Erwärmt man Kupfersulfat mit Natronlauge und dem Nitroschlorid, so l. sich der zuerst entstandene Nd. von Kupferhydroxyd mit tieferer Farbe, u. die Legg. wird durch Rohrzucker reduziert. Leitet man NO in eine Legg. des Rutheniumtrichlorides, so giebt die Legg. nicht mehr die Rkk. des letzteren, scheint aber kein Nitroschlorid zu enthalten. Charakteristische Rkk. des Nitroschlorides im Unterschiede von dem Trichlorid sind folgende: Die Legg. werden bei der Verd. lachsfarben, Überschuß von Alkali bewirkt keinen Nd., beim Kochen mit Rhodankalium entsteht keine Purpurfärbung, NH_3 u. Natriumthiosulfat geben keine Rk., Ferrocyankalium in neutraler Legg. macht die Legg. beim Kochen tiefbraun. RuO_3 giebt beim Auflösen in HCl oder Chlorwasser nur Trichlorid, RuS_2 bei Oxydation mit HCl und Kaliumchlorat RuO_3 und $RuCl_3$. — Das nach der Angabe von CLAUS durch Oxydation von RuS_2 durch HNO_3 dargestellte „rothe Salz“ enthält genau die für das Nitroschlorid berechnete Menge Chlor. (Cincinnati Section [15/3.*]. J. Amer. Chem. Soc. 16. 388–96. Juni. Louisville, Ky.)

BODLÄNDER.

Dürre, Eigenschaften und Verhalten des Duranametall. Das Duranametall (vgl. 94. I. 994) zeigt den bis jetzt bekannten u. untersuchten ähnlichen Legierungen gegenüber eine Reihe von Vorzügen, die seine Verwendbarkeit für einen großen Kreis von Arbeiten wahrscheinlich machen und auch schon erwiesen haben. Besonders auffällig ist die hochstufige Bearbeitbarkeit des Duranametall in der Wärme. Es gelingt, Blöcke von 5000 kg Gewicht zu Hohlkörpern von großer Länge abzuschmieden. Neben dieser auffälligen Bildsamkeit zeigt das Metall äußerst bemerkenswerte Cohäsionseigenschaften. Die Zerreißproben, welche mit den vier, von den Dürener Metallwerken fabrizierten Arten der Legierung angestellt wurden, fielen in hohem Maße günstig aus. Dazu kommt als weiterer Vorteil das geringe spezifische Gewicht, und die Widerstandsfähigkeit gegen Oxydation. Das Duranametall eignet sich hervorragend als Schiffbeschlagsblech, sowie als Konstruktionsteil und Werkzeug überall da, wo korrodierende Einflüsse sich bemerklich machen. (DINGL. Pol. J. 203. 18—20.) MEYER.

Eduard Valenta, Über die Löslichkeit des Chlor-, Brom- und Jodsilbers in verschiedenen anorganischen Lösungsmitteln. Vf. stellt die Resultate seiner Versuche in der folgenden Tabelle zusammen.

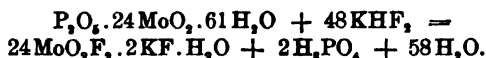
Lösungsmittel.	Konzentration.	1 g Lösung vermögen aufzulösen Gramm:			Anmerkungen.
		AgCl.	AgBr.	AgJ.	
Natriumthiosulfat. . . .	1 : 100	0,40	0,35	0,03	Die Bestimmungen wurden bei 20° C. gemacht.
„	5 : 100	2,00	1,90	0,15	
„	10 : 100	4,10	3,50	0,30	
„	15 : 100	5,50	4,20	0,40	
„	20 : 100	6,10	5,80	0,60	
Ammoniumthiosulfat . .	1 : 100	0,57	—	—	Für Brom- und Jodsilber ergab sich ein ähnliches Auflösungsvermögen wie bei Natriumthiosulfat.
„	5 : 100	1,32	—	—	
„	10 : 100	3,92	—	—	
Natriumsulfat	10 : 100	0,44	0,04	0,01	25° C.
„	20 : 100	0,95	0,08	0,02	
Ammoniumsulfat	10 : 100	Spuren			20° C.
Ammoniumcarbonat . . .	10 : 100	0,05	—	—	
Ammoniak	3% ig.	1,40	—	—	
„	15% ig.	7,58	—	—	25° C.
—	—	—	—	—	
Magnesiumchlorid . . .	50 : 100	0,50	—	—	
Cyankalium	5 : 100	2,75	6,55	8,23	20° C.
Rhodanammonium	5 : 100	0,08	0,21	0,02	
„	10 : 100	0,54	2,04	0,08	
„	15 : 100	2,88	5,30	0,13	25° C.
Rhodankalium	10 : 100	0,11	0,73	—	
Rhodancalcium	10 : 100	0,15	0,53	0,03	
Rhodanbarium	10 : 100	0,20	0,35	0,02	25° C.
Rhodanaluminium	10 : 100	2,02	4,50	0,02	
Thiocarbamid	10 : 100	0,83	1,87	0,79	
Thiosinamin	1 : 100	0,40	0,08	0,008	25° C.
„	5 : 100	1,90	0,35	0,05	
„	10 : 100	3,90	0,72	0,09	

Die Verschiedenheit des Lösungsvermögens vom Natriumthiosulfat gegenüber den verschiedenen Halogenverbb. fällt auf. Diese Verschiedenheit ist nicht die Folge

der verschiedenen Molekulargrößen der Verbb.; vielmehr ist der Grund darin zu suchen, daß sich nicht allen Jodsilber in was. Lag. mit überschüssigem Natriumthiosulfat zur l. Doppelverb. umsetzt. Ammoniumthiosulfat, Natriumsulfat, Ammoniumsulfat, Ammoniumcarbonat und Magnesiumchlorid lösen die Silberverb. weniger gut als Natriumthiosulfat. Was. NH_4 löst Chlorsilber gut, ist aber für photograph. Zwecke nicht brauchbar, da es Bild und Papier angreift. *Oyankalium* ist das kräftigste aller Lösungsmittel, löst aber umgekehrt wie Thiosulfat Jodsilber mehr als Chlorsilber. Die *Rhodanide* lösen Chlorsilber mehr als Jodsilber, die Rhodansalzsilberrhodanide bestehen aber nur in konz. Lag. *Thiocarbamid* ist ein schlechtes, *Thiosinamin* ein brauchbares Lösungsmittel (Monatshefte f. Chemie 15. 249—53. 30/6. [5/4.]) Wien. Photochem. Lab. der Lehr- und Versuchsanstalt für Photographie etc.)

FROMM.

Ugo Alvisi, *Komplexe anorganische Säuren*. Unter diesem Titel beschreibt Vf. folgende Rkk. von Fluorwasserstoff, bezw. Fluoriden. 1. *Einwirkung von Fluorwasserstoff auf Ammoniumphosphomolybdat*. Man erhält dabei das Ammoniumfluoroxymolybdat, $\text{MoO}_3 \cdot \text{F}_3 \cdot \text{NH}_4 \cdot \text{F}$. 2. *Einwirkung von Fluorkalium auf Phosphormolybdänsäure*. Hierbei entsteht das neutrale Kaliumfluoroxymolybdat, wofür die folgende Gleichung gilt:



3. *Einwirkung von Fluorammonium auf Phosphomolybdänsäure*. Das Produkt besteht aus zwei Salzen, $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{NH}_4 \cdot \text{F}$ und $\text{MoO}_3 \cdot \text{F}_3 \cdot 2\text{NH}_4 \cdot \text{F}$. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5.] 3. I. 494—98. [20/5.])

SACHSE.

Organische Chemie.

Robert Margulies, *Über die Oxydation normaler fetter Säuren*. Vf. prüft die Oxydation an sehr sorgfältig gereinigten Säuren u. findet, daß *Essigsäure* in alkal. Lag. mit Permanganat nur CO_2 und Oxalsäure, in saurer Lösung nur CO_2 liefert. *Propionsäure* wird durch alkal. Permanganatlag. zu Oxalsäure, durch saure zu Essigsäure oxydiert. *Normale Buttersäure* liefert in alkal. Permanganatlag. Oxalsäure und Essigsäure, in saurer nur Essigsäure. Bei der Oxydation der normalen Buttersäure mit Natriumsuperoxyd entsteht Essigsäure neben Ameisensäure. *Normale Heptylsäure* wird durch Soda und Permanganat zu Oxalsäure, Essigsäure u. Ameisensäure, durch H_2SO_4 und Permanganat in Essigsäure und Spuren von Ameisensäure verwandelt. (Monatshefte f. Chemie 15. 273—75. 30/6. [19/4.]) Wien. Univ.-Lab. Prof. LIEBEN.)

FROMM.

J. Lebedeff, *Umwandlung der Elaidinsäure in Isoöl- u. Ölsäure*. (J. pr. Chem. [2.] 50. 61—65. — C. 93. I. 638.)

ARENDT.

H. Saytzeff, *Umwandlung der Brassidinsäure in Isoeruka- und Erukasäure*. (J. pr. Chem. [2.] 50. 65—68. — C. 93. I. 638.)

ARENDT.

M. Joukowsky, *Oxydation der Brassidinsäure mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung*. (J. pr. Chem. [2.] 50. 68—71. — C. 93. I. 639.)

ARENDT.

S. Talanzeff, *Zur Geschichte der Behensäure*. (J. pr. Chem. [2.] 50. 71—73. — C. 93. I. 639.)

ARENDT.

M. C. u. A. Saytzeff, *Über die Einw. von Natriumsulfid u. schwefliger Säure auf Öl- u. Erukasäure*. (J. pr. Chem. [2.] 50. 73—81. — C. 93. I. 637.)

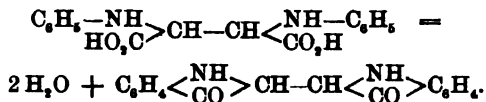
ARENDT.

A. Saytzeff, *Zur Frage nach der Konstitution der Ölsäure, Erukasäure und der mit ihnen isomeren Säuren.* (J. pr. Chem. [2.] 50. 81—87. — C. 93. I. 639.) **ARENDT.**

Carl Mangold, *Einige Beiträge zur Kenntnis der Ricinusöl-, Ricinelaïdin- und Ricinstearolsäure.* Bei der Destillation der Ricinusölsäure bei 50 mm Druck geht der größte Teil bei 250° über. Das Destillat wird erst in Kältemischung fest und entspricht nach der Säurezahl einer Säure C₁₈H₃₂O₂. Die Säure gleicher Formel ist schon von KRAFFT beobachtet worden, wird aber nach diesem Autor beim Erkalten fest. — Ricinelaïdinsäure, F. 51°, wird nach folgender Vorschrift erhalten. 500 g Ricinusöl werden mit wss. NaOH verseift, die klare Seifenlag. in warme, verd. HCl laufen gelassen, die abgeschiedenen Fettsäuren gesammelt, gewaschen und mit 200 ccm HNO₃ und 15 g Kaliumnitrit in 200 ccm W. bei 50—60° behandelt. Der abgeschiedene Fettkuchen wird aus PAe. umkrystallisiert. Durch Dest. in vacuo wird die Ricinelaïdinsäure zers. Das Destillat erstarrt und bildet eine neue Säure, C₁₈H₃₂O₂, F. 53—54°. Die neue Säure muß zwei Doppelbindungen enthalten; da die HÜBL'sche Jodadditionsmethode bei derselben versagt, so stellt Vf. zum Beweise der Doppelbindungen ein Tetrabromadditionsprod., F. 80—81°, dar. Aus einem Vergleiche der bereits bekannten Säuren C₁₈H₃₂O₂ schließt Vf., daß die neue Säure ihre Doppelbindungen entweder benachbart, oder durch eine einfache Bindung getrennt enthält. Durch Reduktion der Ricinelaïdinsäure mit HJ und Phosphor erhält Vf. Stearinsäure F. 69°, durch Behandlung mit Phenylhydrazin das Ricinelaïdinsäurephenylhydrazid, F. 110—110,5°. — Ricinstearolsäure, F. 51°, C₁₈H₃₂O₂, erhält man am einfachsten, indem man bromiertes Ricinusöl mit alkoh. Kali 8 Stunden kocht, den Kolbeninhalt in kaltes W. gießt und nach dem Erkalten ansäuert. Durch Einw. von konz. H₂SO₄ entsteht aus der Ricinstearolsäure die Ricinstearoxylsäure, C₁₈H₃₄O₄, F. 178,4°. (Monatshefte f. Chemie. 307—15. 30/6. [25/5]. Wien. Techn. Hochsch. Lab. f. allgem. u. techn. Chemie.)

FROMM.

D. Vorländer, *Anilin und Isodibrombernsteinsäureester.* Bei der Einw. von Anilin aus Isodibrombernsteinsäureester entsteht Dianilinobernsteinsäureäthylester, F. 149 bis 150°, neben nicht basischen Prodd. Dieselben Verb. entstehen bei Verwendung von Dibrombernsteinsäureester. Durch Verseifung mit NaOH und Zerlegung des entstehenden Salzes mit verd. H₂SO₄ erhält man die Dianilinobernsteinsäure, F. zwischen 190 und 202°. Weder rauchende H₂SO₄, noch P₂O₅ vermögen diese Säure in Indigo überzuführen; dagegen gelingt es Vf., unter nicht näher ermittelten Bedingungen beim Schmelzen mit KOH einige Male Indigo nach folgender Gleichung zu erhalten.



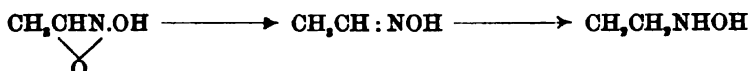
(Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 1604—5. 9/7. [22/6].)

FROMM.

Wyndham R. Dunstan und **Ernest Goulding**, *Die Einwirkung von Methyljodid auf Hydroxylamin.* Es ist den Vf. nicht gelungen, nach der von LOBBY DE BRUYN (S. 29) angegebenen Methode β-Alkylhydroxylamine zu erhalten, vielmehr entstand bei der Einw. von Jodmethyl auf Hydroxylamin unter spontaner Erwärmung ein weißes, krystallinisches Salz, welches fast vollständig aus dem Jodhydrat des Trimethylhydroxylamins besteht. Das Salz der Trimethylbase läßt sich leicht durch Krystallisation aus einem Gemisch von Methylalkohol und A. reinigen und schm. unter Zers. bei 127°. Das Chlorhydrat, F. 200°, und das Sulfat sind beständige, aus W. umkrystallisierbare Salze. Durch Einw. von Barytwasser auf das Sulfat oder von Silberoxyd auf das Jodid läßt sich das freie Trimethylhydroxylamin darstellen. Dasselbe krystallisiert gut, ist sehr beständig, reduziert nicht FEHLING'sche Lag., und

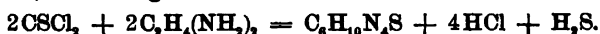
seine wss. Lsg. kann ohne Veränderung gekocht werden. (London Chemical Society [7/6*]; Chem. News 69. 308. 29/6.) BODLÄNDER.

Wyndham R. Dunstan und T. S. Dymond, *Die Reduktionsprodukte von Nitroverbindungen*. Bei der Einw. schwacher Reduktionsmittel auf aliphatische Nitroverb. entstehen unter gewissen Bedingungen Aldoxime oder Ketoxime. So liefert Nitroäthan Acetaldoxim, Nitropropan Propionaldoxim, sekundäres Nitropropan Acetoxim. Außerdem werden substituierte Hydroxylamine u. die entsprechenden Amine gebildet. Das Aldoxim oder Ketoxim scheint in einem frühen, wenn nicht im ersten Stadium der Reduktion der Nitrokohlenwasserstoffe aufzutreten. Es ist bisher nicht gelungen, die Oxime in größerer Ausbeute zu erhalten. Diese Bemühungen werden fortgesetzt, und es soll geprüft werden, ob die Aldoxime oder Ketoxime als Zwischenprod. der Reduktion der Nitroverb. zum substituierten Hydroxylamin aufgefasst werden können:



(London Chemical Society [7/6*]; Chemical-News. 69. 308. 29/6.) BODLÄNDER.

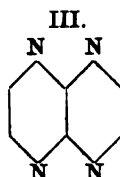
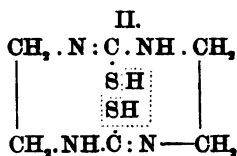
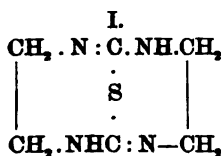
M. Jaffé und B. Kühn, *Einwirkung von Thiophosgen auf Äthylendiamin*. Schichtet man käufliches Äthylendiamin (10 g) auf 200 g Chlf. und setzt tropfenweise Thiophosgen (16 g) hinzu, so scheidet sich eine gelblich-schmierige, allmählich fest werdende M. ab, indem folgende Rk. eintritt:



Das Reaktionsprod. besteht vorwiegend aus einem Gemenge von salzsaurem und schwefelsaurem Äthylendiamin und dem salzsauren Salz einer Base, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_4\text{S}$ (F. 218—220° unter Verkohlung; wasserhelle, rhombische Prismen beim langsamen Krystallisieren; resp. Nadeln vom F. 227° beim schnellen Krystallisieren; ll. in verd. Mineralsäuren; wl. in W., A.; unl. in Ä.). Diese Base giebt sehr leicht ihren Schwefel ab, z. B. durch längeres Kochen der wss. Lsg., glatt durch gelinde Oxydationsmittel (k. Bromwasser, wss. H_2O_2), zeigt nicht die Rkk. primärer u. sekundärer Amine u. bildet mit Mineralsäuren wohlcharakterisierte Salze.

Solche sind: 1. *Salzsaures Salz*, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_4\text{S.HCl}$ (F. 270° unter Zers.; weisse Blättchen, swl. in A.). — 2. *Nitrat*, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_4\text{S.HNO}_3$ (F. 246—247° unter Zers., Nadeln aus A.), Darst. in der Kälte. — 3. *Sulfat*, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_4\text{S.H}_2\text{SO}_4$ (F. 230—231°, weisse Nadeln. — 4. *Doppelverbindung*, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_4\text{S.HgCl}_2$, mikrokristallinisches Pulver, erhalten aus alkoh. Lsg. der Komponenten. — 5. *Doppelverbindung*, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_4\text{S.HCl} \cdot 2\text{HgCl}_2$, mittels wss. Lagg. — 6. *Pikrat*, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_4\text{S.C}_6\text{H}_5(\text{OH})(\text{NO}_2)_3$ (F. 229—230°, Nadeln aus A.).

Hinsichtlich der Konstitution der Base entspricht der Labilität des Schwefelatomes am besten die Formel I. Entstanden läßt sich der Körper denken aus primär gebildetem Diäthylendithioharnstoff, $\text{CH}_3\text{.NH.CS.NH.CH}_3$, durch Austritt von H_2S aus seiner tautomeren Form (II).



Die Tendenz des siebengliedrigen Doppelringes zum Übergange in ein stabileres sechsgliedriges Ringsystem (III.) mit vier Stickstoffatomen im Doppelringe hat die

leichte Eliminierung des Schwefels zur Folge. Von der schwefelfreien Verb. wurde das HBr-Salz, $C_6H_{10}N_4HBr$ (Nadeln aus absol. A. mittels Ä.; äußerst ll. in k. W.) erhalten. Wie Äthylendiamin reagiert auch Propylendiamin, nicht aber Trimethyldiamin. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 1663—66. 9/7. [27/6.] Berlin. Dr. KÜHN's Chem. Laboratorium.)
WACHTER.

Edmund H. Miller, *Succinimid*. Das *Succinimid* wurde nach den folgenden neuen Methoden dargestellt. Erhitzung von Äthylencyanid mit Essigsäure in einem geschlossenen Rohr, Erhitzung von Acetonitril mit Bernsteinsäure und von Äthylencyanid mit Bernsteinsäure. Das Molekulargewicht des Succinimids wurde kryoskopisch zu 99 festgestellt. *Methylsuccinimid* wurde durch die Einw. von H_2SO_4 auf Isonitrosovaleriansäure bereitet. Ein unsymmetrisches Isomeres des Succinimides der

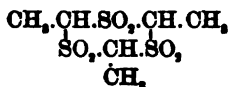
Formel $\begin{array}{c} CH_3-C-NH \\ | \quad \quad \quad \diagup \\ CH_3-C=O \end{array}$ konnte nicht erhalten werden. Es gelang nicht, durch die

Einw. von Cyankalium auf Jodpropionsäure oder auf deren Äthyläther β -Cyanpropionsäure darzustellen. Es ist möglich, daß die Säure bei einigen dieser Versuche entstanden ist, daß dieselbe aber durch Wärme oder Druck zerstört wird. Es wurden bei diesen Versuchen weiße Krystalle erhalten, die zwischen 117 und 144° schm. und wahrscheinlich Gemenge verschiedener Stoffe sind. Die Zus. der Krystalle ist schwankend und entspricht bei einigen der Formel $C_6H_{11}N_2O_6$. (J. Amer. Chem. Soc. 16. 433—62. Juli. Columbia College.)
BODLÄNDER.

A. Miolati, *Beständigkeit der Imide zweibasischer Säuren*. Vf. hat bei Succinimid, Brenzweinsäureimid und Glutarimid die Reaktionsgeschwindigkeit während der Zers. mit Ätznatron untersucht. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5.] 3. I. 515 bis 522. [20/5.].)
SACHSSE.

Ernst Lomnitz, *Über das Trimethyltrimethylentrisulfon*. BAUMANN u. FROMM (89. II. 969) hatten gefunden, daß die bei der Oxydation des α - und β -Trithioacetaldehyds entstehenden Trisulfone so ähnlich sind, daß sich scharfe Unterschiede nicht recht nachweisen lassen. Nachdem nun E. BAUMANN (93. II. 798) gezeigt hatte, daß die bei der gleichen Oxydation resultierenden Disulfonsulfide identisch sind, so war noch die entsprechende Unters. der zugehörigen Trisulfone durchzuführen. Die Unters. ergab die Identität des aus α -Trithioacetaldehyd gewonnenen Trimethyltrimethylentrisulfons mit dem aus dem β -Trithioacetaldehyd erhaltenen. Die Oxydation der betreffenden Trithioacetaldehyde geschah nach BAUMANN und FROMM mittels verd. Schwefelsäure u. 5%ig. $KMnO_4$ -Lsg., aber behufs Beschränkung der Disulfonsulfidbildung ohne besondere Kühlung. Die Trennung der beiden Körper geschieht durch starke Alkalien, mit welchen nur das Trisulfon krystallisierende Salze liefert. Behandelt man das Oxydationsgemisch mit 5% Kallauge in der Kälte, so löst sich das Trisulfon, während Disulfonsulfid u. unveränderter Trithioaldehyd zurückbleiben.

Dem Trimethyltrimethylentrisulfon, $C_6S_3O_6H_{11}$, (erweicht bei 340° unter Bräunung; sublimiert bei noch höheren Temperaturen in leichten, wolligen Flocken; blendend weiße, seidenglanzende, wollige Nadelchen; swl. in h. A., Bzl., Ä., Chlf.; l. in Eg., Ammoniak, kohlensauen Alkalien beim Erwärmen; durch Säuren, selbst CO_2 aus den Lsgg. in Alkalien wieder ausgefällt), kommt folgende Konstitutionsformel zu:



Dieselbe erklärt die große Beständigkeit gegen Alkalien (Angriff von immer zwei Sulfurylgruppen an demselben Kohlenstoffatom), ferner die leichte Ersetzbarkeit von drei Wasserstoffatomen durch Alkyl und Halogen (Stellung der Methenylgruppen je zwischen zwei stark sauren Atomkomplexen).

Der ringförmige Zusammenschluß dreier Sulfurylgruppen und die daher gemeinsame Wirksamkeit befähigt außerdem ein Wasserstoffatom zur Substitution durch Metall unter Bildung gut krystallisierender Salze. A. Salze des Trimethyltrimethylen-trisulfons: 1. *Kaliumsalz*, $C_3S_2O_6H_{11}K$ (durchsichtige, monokline Prismen, wenig l. in k. W., k. verd. Natronlauge; ll. in w. W., w. verd. Natronlauge) erhalten aus α -, resp. β -Trisulfon mittels berechneter Menge chlorfreier konz. Kalilauge unter Erwärmen. — 2. *Natriumsalz*, $C_3S_2O_6H_{11}Na + 2H_2O$ (Tafeln, all.). — 3. *Bariumsalz*, $C_3S_2O_6H_{11}Ba + 6H_2O$ (seidenglänzende Nadelbüschel und Rosetten aus konz. h. Lag.). — 4. *Strontiumsalz*, $(C_3S_2O_6H_9)_2Sr + 1$, resp. $6H_2O$ (durchsichtige vierseitige Prismen aus verd. kälterer Lag. mit $6H_2O$, aus h. gesättigter Lag. mit $1H_2O$). — 5. *Silbersalz*, $C_3S_2O_6H_{11}Ag + H_2O$ (ziemlich lichtbeständige, hexagonale Säulen, wl. in A., Ammoniak), erhalten durch direkte Umsetzung des Kalium- oder Natriumsalzes mit konz. $AgNO_3$ -Lag. in der Wärme.

Sämtliche Salze wurden sowohl aus dem Trisulfon des α - wie auch des β -Trithioacetaldehyds gewonnen und erwiesen sich als identisch, so daß hiermit die Identität der Oxydationsprodd. aus den zwei isomeren Trithioacetaldehyden endgiltig bewiesen ist.

B. Alkylderivate des Trimethyltrimethylen-trisulfons. 1. *Hexamethyltrimethylen-trisulfon*, $C_6S_2O_6(CH_3)_6$, identisch mit der von CAMPS (92. I. 431), resp. von BAUMANN und FROMM (89. II. 969) gewonnenen Verb. — 2. *Triäthyltrimethylen-trisulfon*, $C_3S_2O_6(CH_3)_2(C_2H_5)_2$ (F. 269° , weißes, seidenglänzendes Nadelchen aus sd. A.), erhalten durch Schütteln der wss.-alkoh. Lag. des Natriumsalzes (s. o.) mit Natronlauge u. Jodäthyl in geringer Ausbeute. — 3. *Diäthyltrimethylen-trisulfon*, $C_3S_2O_6H(C_2H_5)_2(CH_3)_2$ (F. $239-240^\circ$, weißes, glänzende Nadeln aus A.; zwl. in A., Ä.), erhalten aus der Mutterlauge des vorigen Körpers (2.) mittels HCl . — 4. *Triallyltrimethylen-trisulfon*, $C_3S_2O_6(CH_2)_3(C_2H_5)_2$ (F. 267° , weißes Nadelchen aus sd. A.; ll. in Bzl., Eg.; wl. in Ä.; zwl. in A.).

C. Substitution der sauren Wasserstoffatome durch aromatische Radikale. Im Gegensatz zu den aliphatischen Gruppen, welche sich mit zunehmendem Kohlenstoffgehalte immer schwieriger an Stelle der freien Wasserstoffatome in den Sulfonring einführen lassen, reagieren das Benzylchlorid und dessen kohlenstoffreicheren höheren Homologen mit nahezu derselben Leichtigkeit wie das Methyljodid. Verbb.: 1. *Tribenzyltrimethylen-trisulfon*, $C_3S_2O_6(CH_2)_3(C_6H_5)_3$ (F. 268° , seidenglänzende Nadeln aus A., aus der konz. Bzl.-Lag. mittels Ä. gefällt). — 2. *Triäthyltrimethylen-trisulfon*, $C_3S_2O_6(CH_3)_2(CH_2)_3C_6H_5$ (F. 206° , Nadelsterne, resp. Rosetten aus A.-Bzl.).

D. Halogensubstitutionsprodukte. Mittels Chlor und Brom entstehen sogleich Trisubstitutionsprodd., aus welchen bei höherer Temperatur das Halogen teilweise abgespalten wird.

Verbb.: 1. Tribromderivat, $C_3S_2O_6(CH_3)_2Br_3$ (F. 240° unter Bromentwicklung, Prismen aus Essigsäure). — 2. Trichlorderivat, $C_3S_2O_6(CH_3)_2Cl_3$ (F. 270° unter Gasentwicklung, weißes, spießige Nadeln aus A.).

Eine Substitution der sauren Wasserstoffatome durch Säureradikale (mittels Acetylchlorid etc.) konnte nicht erzielt werden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 1687 bis 1679. 9/7. [19/6.] Freiburg i/Br. Univ.-Lab. Prof. E. BAUMANN.) WACHTER.

D. Gernoz, *Einw. der Natrium- und Ammoniummolybdate auf das Drehungsvermögen der Rhamnose*. Vf. zeigt, wie geringe Zusätze der Molybdate das Drehungsvermögen steigern, bis ein Maximum in dieser Beziehung eintritt, von dem aus weitere Zusätze der Salze gleichgiltig sind, d. h. das Drehungsvermögen weder vermindern, noch steigern. (C. r. 119. 63—65. [2/7.*]) SACHSE.

Albert Baur, *Über die Nebenprodukte, welche bei der Darstellung des Butyltoluols*

aufzutreten. Obwohl bei der Darstellung des Butyltoluols stets reines Toluol und Isobutylbromid verwendet werden, treten doch KW-stoffe auf, die andere KK. zeigen. Aus der Fraktion K. 160—180° isoliert Vf. *Butylbenzol*, K. 167°. Aus der Fraktion K. 190—200° erhält Vf. *Butylxylol* als Sulfosäure, deren Amid bei 141—142° schm. Das Butylxylol findet sich in bedeutender Menge in der Fraktion K. 190—220°, aber auch in den Fraktionen 180—190°. Aus reinem Butylxylol, K. 202°, dargestelltes Sulfamid schm. gleichfalls bei 141—142°, das Sulfanilid bei 143—144°. Aus der Fraktion K. 220—250° isoliert Vf. *Dibutylbenzol*, F. 76°, dessen Sulfosäure ein mit 7H₂O kristallisierendes Bariumsalz liefert und dessen Dinitroderivat, F. 167—168°, schwachen Moschusgeruch besitzt. Das Öl, K. 240—245°, welches von der Krystallisation des Dibutylbenzols zurückbleibt, giebt bei der Nitrierung mit Salpeterschwefelsäure ein *Trinitrodibutyltoluol*, F. 152—153°, von schwachem Moschusgeruch. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 1606—9. 9/7. [14/6.])

FROMM.

Albert Baur, *Über die Nitroprodukte des Butylbenzols*. Das Butylbenzol nach der Methode von FRIEDEL-CRAFTS aus Benzol und Isobutylbromid oder Pseudobutylchlorid dargestellt, K. 167°, liefert mit rauch. HNO₃ (D. 1,48) in der Kälte ein unangenehm riechendes *Mononitroprodukt*, welches ölig ist, bei weiterer Behandlung mit rauch. HNO₃ auf dem Wasserbade entsteht ein *Dinitroprodukt*, F. 61—67°, letzteres endlich wird durch Salpeterschwefelsäure in der Wärme in ein *Trinitroprodukt*, F. 108—109°, verwandelt. Keines der drei Prodd. besitzt Moschusgeruch. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 1610—11. 9/7. [14/6.])

FROMM.

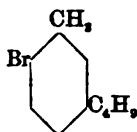
Albert Baur, *Über das Äthylbutylbenzol*. Das Äthylbutylbenzol entsteht aus Äthylbenzol und Isobutylchlorid nach der FRIEDEL-CRAFTS'schen Synthese. Um gute Ausbeuten bei dieser Synthese zu erhalten, ersetzt Vf. das Aluminiumchlorid durch Eisenchlorid u. arbeitet bei Temperaturen von —10°; hierbei erhält er aus 200 g Äthylbenzol 73 g *Äthylbutylbenzol*, K. 205—206°, welches bei der Sulfonierung in der Kälte mit konz. H₂SO₄, welcher 5% rauch. H₂SO₄ zugesetzt sind, eine Monosulfosäure liefert, deren Amid bei 98° schm. Sulfoniert man diesen KW-stoff mit rauch. H₂SO₄, so entsteht eine Disulfosäure, deren Amid bei 228—229° schm. Durch Behandlung mit konz. HNO₃ liefert der KW-stoff ein Dinitroprod., F. 140°, von nur schwachem Moschusgeruch. Durch weiteres Nitrieren mit Salpeterschwefelsäure erhält Vf. nur einmal ein Trinitroprodukt, welches stark nach Moschus riecht. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 1611—14. 9/7. [14/6.])

FROMM.

Albert Baur, *Über die Phenole des Butyltoluols und dessen Äther*. Butyl-o-Kresol, K. 235—237°, wird in Eg. gelöst und in stark gekühlte HNO₃ langsam eingetropft; hierbei entsteht ein Trinitroderivat, F. 85—86°, welches über seine Silberverb. in den Methyläther, F. 69—70°, übergeführt werden kann. Der Methyläther riecht nicht nach Moschus. Denselben Äther erhält man, wenn man das Butylkresol erst methyliert und dann nitriert. Durch direkte Synthese derselben Prodd. aus o-Kresol und Pseudobutylchlorid beweist Vf., daß der Butylrest ein tertiärer ist. Auch durch Schmelzen des o-butyltoluolsulfonsauren Natriums erhält man dasselbe Butylkresol. Die Butyl-derivate des m- und p-Kresols werden ebenfalls auch bei Abkühlung nicht fest, ihre Nitroderivate kristallisieren schlecht und zeigen keinen Moschusgeruch. m-Kresol-methyläther mit Isobutylbromid oder Pseudobutylchlorid nach der Methode von FRIEDEL-CRAFTS behandelt, liefert einen butylierten Kresoläther, K. 222—224°. Wenn man diesen Äther vorsichtig nitriert, so wird derselbe zum Teil in *Dinitrobutylkresol-methyläther*, ölig, widerlich riechend und zum anderen Teil in *Trinitrobutylkresol-methyläther*, Blättchen aus A. mit starken Moschusgeruch, übergeführt. Verwendet man bei dieser Nitrierung, um bessere Ausbeuten an Trinitroderivat zu erzielen, Salpeterschwefelsäure, so wird die Butylgruppe zum Teil wieder abgespalten und es resultiert Trinitro-m-kresolmethyläther. — Anisol nach FRIEDEL-CRAFTS butyliert,

liefert ein Butylderivat, K. 220—222°, dessen Dinitroderivat bei 100—101°, dessen Trinitroderivat bei 74—75° schm. Beide Nitroprodukte riechen nicht nach Moschus. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 1614—19. 9/7. [21/6.]) FROMM.

Albert Baur, *Beiträge zur Kenntnis des bromierten Butyltoluols*. Durch Behandlung von butyltoluolsulfonsaurem Natrium mit Brom, oder durch direkte Bromierung des Butyltoluols werden *Brombutyltoluole*, K. 240—242°, gewonnen, die wahrscheinlich identisch sind und der nebenstehenden Formel entsprechen. Bei



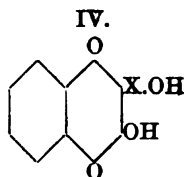
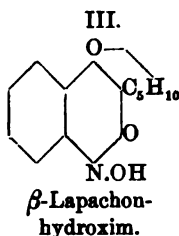
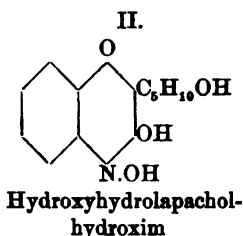
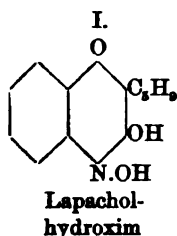
Anwendung von Salpeterschwefelsäure wird aus dem bromierten KW-stoffe Brom abgespalten. Verwendet man kalte rauch. HNO₃ zum Nitrieren, so resultiert neben einer mit Dampf flüchtigen Substanz, welche ein *Mononitroderivat* darstellt, ein *öliges Dinitroprodukt* von gewürzartigem, aber nicht moschusähnlichem

Geruch. Wird der bromierte KW-stoff oder das Mononitroderivat mit rauch. HNO₃ auf dem Wasserbade erwärmt, so entsteht ein *Dinitroderivat*, F. 107—108°, welches keinen Moschusgeruch besitzt. — Die bromierte Sulfosäure, welche durch Brom aus der freien Sulfosäure erzeugt wird, liefert bei der Nitrierung teils Trinitrobutyltoluol, teils eine in W. l. Nitrobromsulfosäure. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 1619—23. 9/7. [21/6.]) FROMM.

Albert Baur, *Über das Butylnaphtalin*. Naphtalin und Isobutylbromid vereinigen sich unter dem Einfluß von Aluminiumchlorid zu *Butylnaphtalin*, K. 280°, dessen Pikrat bei 96° schm. Das Butylnaphtalin liefert mit Salpeterschwefelsäure ein Trinitroprod., F. 79—80°, welches nicht nach Moschus riecht. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 1623. 9/7. [14/6.]) FROMM.

Albert Baur, *Berichtigung*. Das *Dinitrobutyltoluol* krystallisiert nach langem Stehen und schm. bei 92°; dasselbe wurde früher (91. II. 800) als braunes Öl beschrieben. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 1624. 9/7. [14/6.]) FROMM.

Samuel C. Hooker und Elwood Wilson, *Umwandlung von o- in p- und von p- in o-Chinonderivats*. III. *Die Hydroxime der Lapacholgruppe*. (Forts. von 94. I. 384. 956.) Durch die Einw. von Mineralsäuren auf die Hydroxime von Lapachol u. Hydroxyhydrolapachol entstand die nämliche Verb. und diese ist identisch mit dem von PATERNO und MINUNNI (89. II. 328) durch Behandlung von β-Lapachon mit salzsaurem Hydroxylamin erhaltenen Hydroxim. Hieraus ergeben sich die folgenden Formeln für die untersuchten Verbb.:



Es zeigt sich somit, daß der Ersatz der zweiatomigen Gruppe: —N.OH für den Chinonsauerstoff nicht die Tendenz der Verbb. vom Typus IV. beeinflusst, Anhydride zu bilden, die sich vom β-Naphtachinon ableiten. — Das Hydroxim des α-Lapachons läßt sich durch konz. H₂SO₄ in β-Lapachonhydroxim umwandeln, eine Umwandlung, die den Übergang einer p- in eine o-Chinongruppe mit sich führt. (London Chem. Soc. [7/6.*]; Chem. News 69. 310. 29/11.)

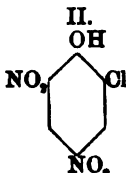
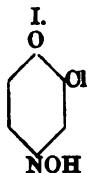
BODLÄNDER.

F. Kehrman, *Über raumisomere Chinonoxime. (Erste Mitteilung.) Über raumisomere Äther u. Ester des Monochlorchinonmetaoxims.* J. L. BRIDGE (93. II. 970) stellte aus dem Chlorchinonmetaoxim (I.), welches Vf. (89. II. 876) aus dem Monochlorchinon mittels Hydroxylaminchlorhydrat erhalten hatte, zwei isomere Benzoate dar und schließt daraus, daß das Oxim des Vf. nicht einheitlich sei und daher die vom Vf. gezogenen Schlüsse hinfällig seien.

Versuche, die vorausgesetzte Ortsisomerie der Benzoate zu beweisen, wurden von BRIDGE nicht angestellt, weshalb Vf. die früheren Unters. wieder aufnahm, um durch Feststellung der Konstitution beider Benzoate die betreffende Frage womöglich zu entscheiden.

Zunächst wies Vf. nach, daß die beiden Benzoate (F. 192°, schwerer l. α -Benzoat und F. 162°, leichter l. β -Benzoat) von einem und demselben Oxim und zwar von dem durch die Regel geforderten Chlorchinonmetaoxim sich ableiten. Letztere Regel besteht darin, daß das Halogen die Einw. des benachbarten Chinonsauerstoffes auf Hydroxylamin erschwert.

Die aus beiden Benzoaten durch Verseifen erhaltenen Oxime erwiesen sich durch Aussehen (bräunliche Nadeln), F. 141° unter Zers. u. Überführbarkeit in das gleiche Chlordinitrophenol (II.) (F. 112–113°) und in das gleiche Chlor-p-amidophenol (III.) (F. 151–152° farblose Nadeln) als identisch.

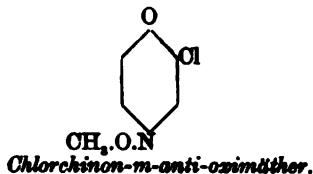
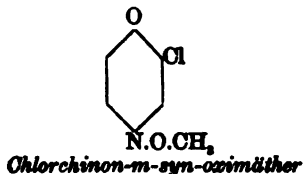


Diese Beobachtungen sprechen für das Vorliegen von Raumisomerie bei den Benzoaten, wozu noch kommt, daß sich die beiden Benzoate des Chlorchinonmetaoxims in einander überführen lassen. Definitiv ist jedoch die Frage in bezug auf die Stereoisomerie dieser Benzoate noch nicht entschieden.

Für die beiden Methyläther des Chlorchinonoxims ist aber durch die Vers. jede mögliche Art der Strukturisomerie ausgeschlossen, so daß für dieselben, Polymerie ausgenommen, kein anderes Erklärungsprinzip als geometrische Isomerie übrig bleibt. Diese beiden Methyläther wurden von BRIDGE (93. II. 970) einerseits aus Methoxylaminchlorhydrat und Chlorchinon, andererseits aus dem Dichlorid des Chinonoxim-methyläthers durch Kochen mit A. erhalten.

Vf. gewann diese Oximäther in glatter Rk. durch Einw. von Methoxylaminchlorhydrat auf Chlorchinon. Aus Lg. umkrystallisiert wurden zunächst gelbe Nadeln vom F. 122–123° u. dann aus der Mutterlauge Prismen vom F. 114–115° erhalten. Beide Äther nehmen nach zwei- bis dreimaligem Schmelzen denselben F. von 97° an und werden identisch. Beide Äther werden durch SnCl_4 und HCl zu o-Chlor-p-amidophenol (F. 151–152° reduziert, und sind demnach beide Derivate des Chlorchinonmetaoxims.

Da Nitrosophenoläther u. Stickstoffäther durch die Bildungsweise aus Methoxylamin ausgeschlossen sind, so bleiben zur Erklärung nur die beiden Raumformeln:



Es scheinen vom Chlorchinon-m-oxim nur raumisomere Ester und Äther stabil zu sein. Polymerie wird durch die geringen physikalischen Unterschiede der Isomeren sehr unwahrscheinlich. Auch durch die Rk. zwischen Hydroxylaminmethyläther und Chlorchinon wird demnach die Regel bestätigt, welche verlangt, daß als einziges oder wenigstens als Hauptprod. der Methyläther des Chlorchinonmetaoxims gebildet werde. (LIEBIG's Ann. 279. 27—39. 14/6. Genf. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

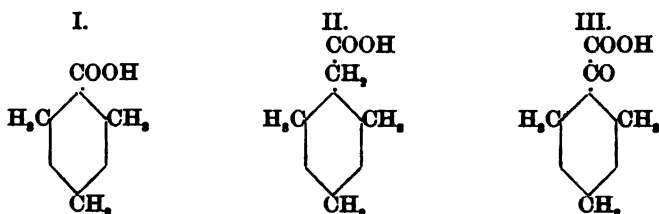
G. Dacomo, *Chemische Funktion der Filixsäure* (vgl. 88. 1607). Die Lag. der Filixsäure in Ä., PAe., Bzl. etc. bringt, mit einer was. Lag. von neutralem Cu-Acetat in Berührung gesetzt, einen voluminösen, grünen Nd. hervor, der aus dem Cu-Salze der Filixsäure besteht, und der die Zus. $(C_{14}H_{15}O_4)_2Cu$ hat, wodurch die früher von dem Vf. der Filixsäure gegebene Formel bestätigt wird. Das Kupfersalz bildet ein krystallinisches Pulver, das in allen Lösungsmitteln unl. ist und sich an Luft u. Licht unverändert hält. Die Filixsäure ist in verd. Ammoniak l., wobei das Salz $C_{14}H_{15}O_4NH_4$ entsteht. Besser erhält man dasselbe Salz, wenn man durch eine Lag. der Filixsäure in Ä. oder PAe. einen Strom von trockenem Ammoniak hindurchgehen läßt. Das Ammoniumsalz ist übrigens wenig beständig und verliert bei gewöhnlicher Temperatur Ammoniak. Oxydiert man Filixsäure, indem man ihre Lag. in sehr verd. Natronlauge mit Wasserstoffsperoxyd behandelt, so erhält man dann nach dem Ansäuern mit verd. Schwefelsäure einen gelatinösen Nd., der zu einem amorphen Pulver von blasser Fleischfarbe zusammentrocknet. Dieses Pulver riecht nach Buttersäure und ist in W. unl., in Ä. und A. leicht l., dabei diesen Fll. eine stark saure Rk. verleihend. In alkoh. Lag. oder nur in W. suspendiert, zersetzt das fragliche Oxydationsprod. energisch Carbonate. Seine Zus. drückt die Formel $C_{14}H_{15}O_6$ aus.

Die Mutterlaugen, aus denen sich das neue Prod. abscheidet, enthalten etwas Buttersäure und eine braune harzige Substanz, die, mit etwas Chlf. gewaschen, einen krystallinischen, weißen Rückstand giebt, der bei 185—187° mit Zers. schm. Das einzige Salz der Säure $C_{14}H_{15}O_6$, das einige Beständigkeit zeigt, ist das Kalisalz, $C_{14}H_{15}KO_6$. Ersetzt man bei der Oxydation der Filixsäure das Wasserstoffsperoxyd durch ein anderes Oxydationsmittel, so erhält man nur die harzige Substanz, aus der sich Buttersäure u. die erwähnte Substanz, die bei 187° schm., gewinnen läßt. Diese ist krystallinisch, hat die Formel $C_8H_9O_4$ und bildet das Silbersalz $C_8H_9AgO_4$ und das Barytsalz $C_8H_9BaO_4 \cdot H_2O$. Es handelt sich also um eine zweibasische Säure, u. zwar, wie Vf. anzunehmen geneigt ist, um Dimethylmalonsäure, $C(CH_3)_2(COOH)_2$. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5.] 3. I. 555—82. [2/6*].) SACHSSE.

J. Mauthner und W. Suida, *Beiträge zur Kenntnis des Cholesterins*. (II. Abhandlung.) Trichlorcholestan wird durch die Behandlung mit Zinkstaub und Eg. bei Wasserbadtemperatur nicht reduziert, vielmehr in ein Acetat übergeführt. Dasselbe erweist sich identisch mit dem Acetat, das durch Behandlung von Cholesterylchlorid und Zinkacetat entsteht und ist daher *Cholesterylacetat*, F. 113—114°. Durch Brom geht das Cholesterylacetat jeder Herkunft in das von REINITZER auf anderem Wege gewonnene Dibromcholesterylacetat über. Merkwürdigerweise ist dieses Acetat durch Einw. der Acetate des Kaliums, Natriums oder Silbers nicht darzustellen. Analog dem Acetat entsteht bei der Einw. von Propionsäure und Zinkstaub das *Cholesterylpropionat*, F. 97—98°, und bei Verwendung von Buttersäure das Butyrat. Durch die analytischen Daten, welche sich beim Acetat ergeben, veranlaßt, gestützt durch die Daten des Propionats und des Chlorids, halten Vf. neuerdings die Formel $C_{27}H_{44}O$ für das Cholesterin für wahrscheinlicher, als die Formel $C_{27}H_{46}O$. Eine bestimmte Entscheidung ist durch die Analyse des Cholesterins selbst nicht zu treffen. Das Cholesterin giebt nicht die blauen Nitrosochloride, welche nach v. BAERER u. THIELE

(vgl. 94. I. 581 u. 587) für Körper mit tertiär-tertiärer Doppelbindung charakteristisch sind. (Monatshefte f. Chemie. 15. 362—74. 30/6. [10/5*].) FROMM.

V. Meyer und J. J. Sudborough. *Das Gesetz der Esterbildung aromatischer Säuren.* (Vgl. 94. I. 625.) Vff. stellen als Resultat nachfolgender Untersuchung das Gesetz auf: Sobald in einer substituierten Benzoësäure die beiden dem COOH benachbarten H-Atome durch Radikale, wie Br, NO₂, CH₃ etc., ersetzt sind, resultiert eine Säure, welche durch A. und HCl nicht esterifizierbar ist. Die Substitution der übrigen H-Atome ist ohne Einfluss auf diese Rk. — Säuren, wie Mesitylencarbonsäure und symmetrische Trinitrobenzoësäure geben auf diese Weise gar keinen Ester. Die früher beobachteten Veresterungen rühren von Verunreinigungen her, welche bei diesem Verfahren entfernt werden, so daß dasselbe als Reinigungsverfahren dienen kann. Etwas abweichend verhält sich die Hydroxylgruppe als Substituent, so daß obige Regel auf Hydroxysäuren nicht oder nur mit Beschränkung ausgedehnt werden kann. Salicylsäure u. Thymotinsäure (COOH:OH:C₆H₄:CH₃ = 1:2:3:6) liefern in der Kälte weniger, in der Hitze bis 90%, Ester, Phloroglucincarbonsäure spaltet bei dieser Behandlung CO₂ ab. — Die obige Regel ergibt sich aus folgenden Versuchen. *Tetrabrombenzoësäure* (COOH:Br:Br:Br:Br = 1:2:3:4:6), gewonnen aus der Tribrom-m-amidobenzoësäure über die Diazoverb. liefert keinen Ester. Auch die Tribrom-m-amidobenzoësäure und die *Nitrotetrabrombenzoësäure*, (COOH:Br:Br:Br:NO₂:Br = 1:2:3:4:5:6), F. 235°, aus der Tetrabrombenzoësäure dargestellt, geben keinen Ester. Während die *2,4-Dibrombenzoësäure*, F. 163—164°, aus Dibromanilin über die Diazoverb. dargestellt 95% Ester liefert, bleibt die *2,6-Dibrombenzoësäure*, F. 136—137°, gewonnen aus der Sulfanilsäure über das 1,2,6-Dibromanilin, absolut unverestert. Alle die substituierten Benzoësäuren, welche mit A. und HCl nicht verestert werden, sind durch Behandlung ihrer Silbersalze mit Jodmethyl in ihre Ester überführbar. Das an die Carboxylgruppe tretende Metallatom scheint also die die Esterbildung verhindernden Gruppen so weit aus ihrer Lage zu drängen, daß ihr störender Einfluss nunmehr hinwegfällt. Daß die Störung der Esterbildung auf stereometrische Ursachen zurückzuführen ist, geht auch daraus hervor, daß die Mesitylencarbonsäure (I) mit A. u. HCl keinen Ester giebt, während die Mesitylessigsäure (II) 96% Ester, K. 255—256° und die Mesitylglyoxylsäure (III) 90% Ester, K. 273—275°, liefern.

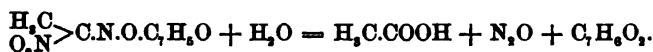


Zu den Gruppen, welche, wenn sie beiderseits in o-Stellung zum Carboxyl stehen, die Esterbildung verhindern, gehört auch das Carboxyl selbst. Demnach giebt in der That die Mellithsäure keinen, die Pyromellithsäure den neutralen Tetraester und die isomere Prehnitsäure den zweifachsauren Dimethylester, F. 176—177°. Dies Gesetz gilt nur für die Benzolderivate, nicht für Fettsäuren und Hydrobenzolderivate. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 1580—92. 9/7. [21/6.] Heidelberg. Univ.-Lab.) FROMM.

Christoph Hartmann und Victor Meyer, *Über die Darstellung der Jodobenzoësäure.* (Vgl. 93. II. 432.) Bequemer als auf die früher beschriebene Weise erhält man die *Jodobenzoësäure*, wenn man 5,3 g Jodosobenzoësäure in einer wss. Lag. von 4 g NaOH gelöst, in der Kälte mit Chlor sättigt. Die beim Ansäuern ausfallenden

Prodd. werden von geringen Mengen Jodbenzoesäure durch Ä. befreit und der Rückstand aus Jodoverb. und Jodosoverb. mit Hilfe der Ammoniaksalze zerlegt. Die Jodobenzoësäure zersetzt sich bei monatelangem Aufbewahren partiell. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 1600. 9/7. [21/6.] Heidelberg. Univ.-Lab.) FROMM.

Victor Meyer, *Notizen über Äthylnitrolsäure und Nitromethan*. Äthylnitrolsäure mit Natronlauge und Benzoylchlorid, nach der Methode von SCHOTTEN-BAUMANN behandelt, giebt eine gut krystallisierende Verb. Die *Benzoyläthylnitrolsäure*, F. 137, $\text{H}_5\text{C}_2\text{O}_2\text{N} > \text{C} : \text{NO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{O}$, welche sich ohne Zers. aufbewahren lässt und beim Kochen mit verd. H_2SO_4 nach der folgenden Gleichung zerfällt.



Durch Fällen mit alkoh. NaOH wurde das *Natriumnitromethan* bisher stets nur der Formel $\text{H}_5\text{C}_2\text{Na} \cdot \text{NO}_2 + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ (oder $+ \text{C}_6\text{H}_5\text{O}$) entsprechend gefunden. Wird aber Nitromethan mit Ä. verdünnt und mit einer Lsg. von Na in A. gefällt, so erhält man sofort $\text{H}_5\text{C}_2\text{Na} \cdot \text{NO}_2$, welches weit explosibler als die wasserhaltige Verb. ist. (Ber. Dtsch. chm. Ges. 27. 1600—2. 9/7. [21/6.] Heidelberg. Univ.-Lab.) FROMM.

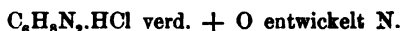
Christian Göttig, *Über die Bildung von Chlorhydrinestern im allgemeinen und einem neuen Dichlorhydrinester der Anissäure*. Ebenso wie die drei Oxybenzoësäuren liefern auch Gallussäure und Bernsteinsäure bei der Behandlung mit Glycerin und HClEster des Dichlorhydrins, während die Phtalsäure chlorfreie Prodd. liefert. Wird Anissäure in der 30fachen Menge Glycerin gelöst, auf über 100° erhitzt und mehrere Stunden mit HCl-Gas behandelt, so entsteht der *Anissäure-α-dichlorhydrinester*, F. 74—76°, $\text{H}_5\text{C}_2\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COOCH}_2\text{CHClCH}_2\text{Cl}$. Dafs dieser und nicht ein Ester des β-Dichlorhydrins entsteht, schließt Vf. aus der Reaktionstemperatur. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 1602—4. 9/7. [15/6.] Berlin.) FROMM.

Wilhelm Heinisch, *Über einige Derivate der Veratrumsäure und des Veratrols*. 5 g fein zerriebene Veratrumsäure werden mit 45 ccm HNO_3 5—6 Stunden stehen gelassen und dann auf dem Wasserbade vorsichtig erwärmt, bis alles in Lsg. gegangen ist. Unterbricht man nun die Erwärmung, so erstarrt das Prod. zu einem Krystallbrei, welchem NH_3 , *Nitroveratrumsäure*, F. 187—188°, entzieht, während im Rückstand *Mononitroveratrol*, F. 91°, und *Dinitroveratrol*, F. 128°, verbleiben. Durch Reduktion der Nitroveratrumsäure mit Zinnchlorür erhält Vf. nicht eine Amidosäure, vielmehr ein *Amidoveratrol*, F. 80°, dessen Platindoppelsalz bei 208° schm. Das gleiche Amidoveratrol, F. 91—92°, entsteht durch Reduktion des Mononitroveratrols, F. 91°. Das Dinitroveratrol aus Veratrumsäure ist identisch mit dem Dinitroveratrol aus Veratrol u. dem aus Metahemipinsäure erhaltenen, da alle bei erneuter Kontrolle bei 128,2 bis 128,3° schm. Durch Reduktion mit Zinnchlorür und HCl erhält Vf. aus dem Dinitroveratrol das *Chlorhydrat des Diamidoveratrols*, welches, frisch bereitet, 2HCl, nach einiger Zeit infolge von Abspaltung nur noch HCl enthält. (Monatshefte f. Chemie. 15. 229—34. 30/6. [5/4.*] Prag. Chem. Lab. d. dtsh. Univ.) FROMM.

Wilhelm Heinisch, *Über die trockene Destillation des Kalksalzes der Diäthylprotokatechusäure*. (Vgl. 93. II. 682). Die Destillation liefert analoge Resultate, wie die Destillation des veratrumsauren Kalkes; im Destillat finden sich *Diäthylprotokatechusäureäthylester*, F. 55° (HERZIG giebt 56—57° an), wahrscheinlich *Diäthylbrenzcatechin* und sicher *Monoäthylbrenzcatechin*, K. 240—241°; im Rückstand läßt sich Brenzcatechin, K. 240°, F. 101°, nachweisen. (Monatshefte f. Chemie. 15. 235—38. 30/6. [5/4.*] Prag. Chem. Lab. d. dtsh. Univ.) FROMM.

Hugo Arnstein, *Notiz über das Verhalten des trimethylgallussäuren Calciums bei der trockenen Destillation.* (Vgl. vorstehende Abhandlung von HEINISCH.) Das Kalksalz, aus der Trimethylgallussäure, F. 167°, u. Calciumcarbonat bereitet, krystallisiert mit $1\frac{1}{2}$ H₂O und liefert bei der Destillation *Trimethylgallussäuremethylester*, F. 81°, Trimethylgallussäure, *Trimethylpyrogallol*, F. 46° (WILL giebt 47° an) und eine geringe Menge von wahrscheinlich *Dimethylpyrogallol*, F. 50°, K. ca. 250°. Aus dem Destillationsrückstand von Calciumcarbonat und Kohle konnte nichts weiter isoliert werden. (Monatshefte f. Chemie. 15. 295—98. 30/6. [4/5].) FROMM.

Berthelot, *Phenylhydrazin.* An der Luft verändert sich Phenylhydrazin und färbt sich gelb. Hierbei wird Sauerstoff absorbiert und Stickstoff entwickelt, wobei das Volum der Luft sich gleich bleibt:



Es scheidet sich dabei eine ölige, nicht krystallisierende Verb. ab, die die Eigenschaften des Diphenylhydrazins hat, dessen Bildung sich nach der Gleichung:



vollzieht. Bei dem Erhitzen von reinem wasserfreien Phenylhydrazin mit O im zugeschmolzenen Rohre auf 100° tritt eine andere Zers. ein, u. das Verhältnis zwischen dem absorbierten O und entwickelten N ist ein anderes.

Reines Phenylhydrazin zieht die Feuchtigkeit der Luft an und bildet schöne blätterige Krystalle, vorausgesetzt, daß die umgebende Temperatur niedriger als 22° ist. Die Krystalle schm. bei +24,1°, man scheint sie bis jetzt mit dem wasserfreien Phenylhydrazin verwechselt zu haben, dem man in den Lehrbüchern den F. 23° zuschreibt, während es in Wirklichkeit bei +17,5° schm. Man erhält das *Phenylhydrazinhydrat* sofort, wenn man zu 10 ccm der wasserfreien Base 0,9 ccm W. setzt. Das W. l. sich zunächst auf, dann wird das Gemisch krystallinisch und hart; bleibt es überschmolzen, so braucht man nur einen schon fertigen Krystall hineinzuworfen, um die Überschmelzung zu beseitigen. Wie man auch das Hydrat dargestellt hat, seine Zus. wird immer durch die Formel $2\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ dargestellt. Vf. hat nun einige thermische Bestimmungen ausgeführt, deren Resultate folgende waren:

Molekulare Schmelzwärme des Phenylhydrazins . . . —2,67 und —2,62 Cal.

Verbindungswärme zwischen Phenylhydrazin und W. zu

$2\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$, die Komponenten flüssig . . . +8,42 und +8,40 Cal.

Verbindungswärme, Phenylhydrazin kryst., W. flüssig . . +3,08 und +3,16 Cal.

Verbindungswärme, beide Komponenten krystallisiert, ca. +1,55

Schmelzwärme des Hydrats +8,04

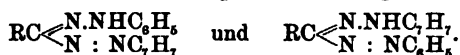
Gleicher Weise hat Vf. einige Bildungswärmen von Phenylhydrazinsalzen bestimmt. (C. r. 119. 5—12. [2/7*].) SACHSSE.

H. v. Pechmann, *Studien über gemischte Formazylverbindungen.* Nur die Hydrazone primärer Hydrazine besitzen die Fähigkeit zur Formazylbildung, und der Imidwasserstoff derselben ist an der Rk. beteiligt, oder beeinflusst oder ermöglicht dieselbe. Hydrazone, bei denen Alkyle oder Aryle an Stelle des H-Atoms stehen, reagieren mit Diazobenzol nicht. Azylierte Hydrazone werden bei Ggw. von viel überschüssigem Alkali zuerst verseift und dann in ein gewöhnliches Formazylderivat übergeführt. Die Entstehung von Formazylverb. aus Hydrazonen und Diazobenzol zeigt folgende Gesetzmäßigkeiten: Bei der Einw. von Diazobenzol auf Hydrazone, welche den primären Hydrazinrest enthalten und durch die allgemeine Formel:

$\text{RNH}\cdot\text{N}:\text{C} < \begin{smallmatrix} \text{x} \\ \text{y} \end{smallmatrix}$ veranschaulicht werden, können x und y durch den Benzolazorest ersetzt werden, wenn sich an Stelle von x und y H oder bewegliche Radikale befinden. Zu letzteren gehören COOH und COCH₃, ferner nach BAMBERGER auch

COOC_6H_5 und COC_6H_5 . — Unter „gemischten“ Formazylverb. versteht Vf. solche, in denen die Stickstoffpaare mit ungleichen Radikalen verbunden sind. Die Vers. Vfs. führten zu den Schlüssen, daß 1. die bisherigen Formeln der Formazylkörper beizubehalten sind; 2. eine einwandsfreie Erklärung des bemerkenswerten Verhaltens der von sekundären Hydrazinen abgeleiteten Hydrazonen bisher unmöglich ist; 3. bei gemischten Formazylverb. Tautomerieerscheinungen auftreten, die an das ähnliche Verhalten der gemischten Diazoamidverb. erinnern.

Über gemischte Formazylverbindungen. Für die Richtigkeit der bisher angenommenen Konstitutionsformel der Formazylverb. spricht, daß die substituierten Benzolazoformazyle, welche durch Einführung eines Benzolazoresates u. eines Toluolazoresates in verschiedener Reihenfolge in Phenylhydrazonmesoxalsäure entstehen, mit einander identisch sind. Die Verb. entsprechen den allgemeinen Formeln:



Spaltung durch konz. Mineralsäuren nach BAMBERGER und WHEELRIGHT ergab bei beiden Reihen dieselben Spaltungsprodd., Methylphenylphenyltriazin und Anilin, aber kein Toluidin in dem einen Falle. Bei der Behandlung mit Zn-Staub u. verd. H_2SO_4 zerfallen gemischte Formazylverb. in zweierlei Weise. h-Phenyl- α -tolylformazylbenzol liefert z. B. nicht nur Phenylhydrazin und s-Benzoyltolylhydrazin, sondern auch s-Benzoylphenylhydrazin.

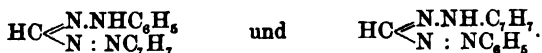
Acetylderivate der gemischten Formazylverb. Durch Erhitzen von Formazylameisensäure mit Acetanhydrid entsteht Acetylformazylwasserstoff:



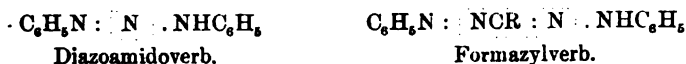
Derselben Behandlung unterworfen, liefert weder h-Phenyl- α -tolylformazylameisensäure, noch h-Tolyl- α -phenylformazylameisensäure ein homogenes Prod., sondern beide geben ein Gemenge derselben zwei Acetylverb.:



Die prismatische Acetylverb. zerfällt bei der Reduktion mit Zn-Staub u. H_2SO_4 in as-Acetylphenylhydrazin und s-Formyltolylhydrazin, während das nadelförmige Isomere lediglich as-Acetyltolylphenylhydrazin und s-Formylphenylhydrazin liefert. Durch Verseifung der Acetylverb. erhält man zwei einander vollkommen ähnliche Phenyltolylformazylwasserstoffe:

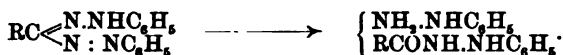


Beide Verb. liefern beim Acetylieren wiederum ein Gemisch der prismatischen und nadelförmigen Acetylverb. Wahrscheinlich sind gemischte Formazylverb., die sich durch die Stellung der in der Formazylgruppe enthaltenen Radikale von einander unterscheiden, nicht mit einander identisch oder tautomer, sondern vielmehr isomer und erleiden unter der Einw. gewisser Agenzien Umlagerungen. Dasselbe Verhalten zeigen gemischte Diazoamidverb., welche hinsichtlich ihrer Struktur große Ähnlichkeit mit den gemischten Formazylverb. zeigen:

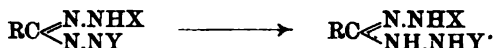


1. *Phenyl-p-tolylformazylameisensäuren*. Darst.: entweder nach PECHMANN aus den Hydrazonen des sauren Mesoxalesters oder aus α -Hydrazonen des Acetessigesters und Einw. der entsprechenden Diazoverb. — *h-Phenyl- α -tolylformazylameisenester*, granatrote Prismen, F. 85°. — *h-Phenyl- α -p-tolylformazylameisensäure*, braunrote Blättchen, F. 164—165°. — *h-p-Tolyl- α -phenylformazylameisenmethylester*, rote Nadeln, F. 98°. — *h-p-Tolyl- α -phenylformazylameisensäure*, granatrote Blättchen, F. 165 bis 166°. — 2. *Benzolazophenyl-p-tolylformazyle*. *Benzolazo-h-phenyl- α -p-tolylformazyl (p-Toluolazoformazyl)*, dunkelrote, bronzeglänzende Blättchen, F. 174—175°. — *Benzolazo-h-p-tolylphenylformazyl*, F. 173—174°. — 3. *Formazylbenzole*. Entstehen durch Einw. von Diazoverbb. auf Benzaldehyd- oder Phenylglyoxylsäurehydrazon. *Formazylbenzol*, rote Blättchen, F. 173,5°. Bereits von PINNER dargestellt und von W. WISLICENUS und BAMBERGER beschrieben. — *h-Phenyl- α -p-tolylformazylbenzol*, fast schwarze, grün reflektierende Nadeln, F. 155,5°. — *h-p-Tolyl- α -phenylformazylbenzol*, ähnlich der vorigen Verb., F. 155°. — *Di-p-tolylformazylbenzol*, F. 166°. — 4. *Phentriazine*. *Phenphenyltriazin*, gelbe Prismen, F. 123°. — *2-Methylphenphenyltriazin*, gelbe Nadeln, F. 95—96°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 1679—93. 9/7. [20/6.] München. Lab. d. Akad. d. Wiss.) HEFELMANN.

H. v. Pechmann und Paul Runge, *Über Spaltungsprodukte der Formazylverbindungen*. Formazylverb. nehmen unter Einw. von Zn-Staub u. H_2SO_4 H auf und werden gleichzeitig im Sinne der „Hydrazonspaltung“ hydrolytisch in ein primäres Hydrazin und ein symmetrisches Säurehydrazid gespalten:



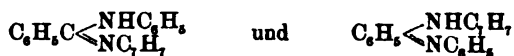
Dieser Spaltung wurden unterworfen: Formazylwasserstoff, Acetylformazylwasserstoff, h-Phenyl- α -tolylformazylwasserstoff und die beiden Acetylphenyltolylformazylwasserstoffe (vgl. vor. Ref.). Der Reaktionsverlauf war in allen Fällen der gleiche. Wahrscheinlich wird zuerst H an die Azogruppe addiert:



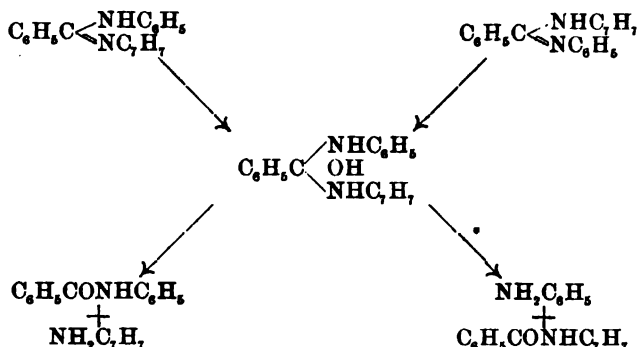
Unentschieden bleibt, ob dann direkt hydrolytische Spaltung in Hydrazin und Hydrazid stattfindet, oder ob die Anlagerung von W. vorangeht. Wendet man statt H_2SO_4 zur Spaltung organische Säuren an, so verläuft die Rk. anders, so daß Acetanilid oder Acettoluid in den Reaktionsprodd. auftritt.

Formazylwasserstoff liefert bei der Spaltung Phenylhydrazin u. s-Formylphenylhydrazin, $XCONH.NHC_6H_5$; *Acetylformazylwasserstoff* s-Formylphenylhydrazin, F. 145°, und as-Acetylphenylhydrazin, F. 125—126°. *h-Phenyl- α -tolylformazylbenzol* ergibt ein Gemisch der beiden Hydrazide: s-Benzoylphenylhydrazin, F. 164—165°, und s-Benzoyl-p-tolylhydrazin, F. 146°. Beide *Acetylphenyltolylformazylwasserstoffe* liefern s-Formyltolylhydrazin und as-Acetylphenylhydrazin. — *Phenyltolylformazylwasserstoffe*, entstanden durch Verseifung der Acetylverb., liefern bei der Acetylierung ein Gemenge von prismatischer und nadelförmiger Acetylverb. (vergl. vorig. Refer.). (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 1693—99. 9/7. [20/6.] München. Lab. der Akad. der Wiss.) HEFELMANN.

H. v. Pechmann, *Über Eigenschaften und Spaltung isomerer Amidine*. Die gemischten Formazylverb. zeigen in ihren Eigenschaften, wie auch in ihrer Struktur große Ähnlichkeit mit den gemischten Diazoamidoverb. Bei letzteren treten auch analoge Isomeriefälle auf wie bei ersteren. Die Amidine:



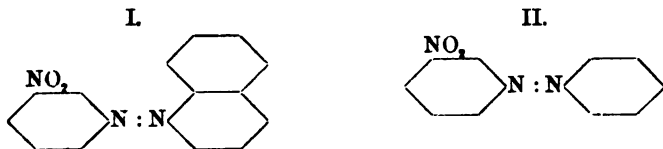
sind äußerlich sehr ähnlich, liefern bei Spaltung mit Säuren die nämlichen Spaltungsprodukte, differieren aber im F. um 5°. Durch hydrolytische Spaltung ergeben beide Verbb. ein Gemenge von Anilid und Toluid, Anilin und Toluidin. Dieses Verhalten ist jedoch ohne Annahme einer Umlagerung dadurch erklärlich, daß — wie WALLACH und BERNTHSEN gezeigt haben — der hydrolytischen Spaltung eine Anlagerung von W. vorangeht, durch welche beide Amidine in das gleiche Additionsprod. übergehen, das in zweierlei Weise in Base und Anilid zerfallen kann:



Benzenylphenylamid-p-tolylimidin, $\text{C}_6\text{H}_5\text{C.NHC}_6\text{H}_5 : \text{NC}_6\text{H}_5$. Farblose Nadeln, F. 133°. Salzsäures Salz: farblose Prismen. — *Benzenyl-p-tolylamidphenylimidin*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{C.NHC}_6\text{H}_5 : \text{NC}_6\text{H}_5$, Nadeln, F. 128°. Salzsäures Salz: farblose Prismen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 1699—1702. 9/7. [20/6.] München. Lab. d. Akad. d. Wissensch.)

HEFELMANN.

R. Meldola und Edgar S. Hanes, *Notizen über m-Axoverbindungen*. Die Vff. haben die Bemühungen fortgesetzt, Azoverbb. darzustellen, welche sich nicht durch FITTIG's Chinonoidformel darstellen lassen (vgl. MELDOLA und BURLS, 93. II. 202). Da es nicht gelungen war, in dem m-Phenolazo- α -naphtylamin die Amidogruppe nach der Methode von GRIESS durch Wasserstoff zu ersetzen, versuchten die Vff. dasselbe beim m-Nitrobenzol- α -naphtylamin. Besondere Schwierigkeiten machte hierbei die geringe Löslichkeit der Nitroazobase und ihrer Salze in absol. A. und die Bildung harziger Prodd. bei der Einw. von Natriumnitrit. Es gelang deshalb, nur eine minimale Menge m-Nitrobenzolazo- α -naphtalin (I.) darzustellen; dasselbe wurde in stumpfen Prismen von tieferer Farbe und F. 127—128° erhalten und l. sich mit orangener Farbe leicht in A. u. Bzl. In konz. H_2SO_4 l. sich der Körper mit violetter Farbe, die bei Verdünnung mit W. in rot übergeht. Mehrere Versuche, die Amidogruppe im m-Nitrobenzolazo- β -naphtylamin durch Wasserstoff zu ersetzen, führten zur Bildung von m-Nitrobenzolazo- β -naphtol.



Um im m-Nitroamidoazobenzol die Amidogruppe durch Wasserstoff zu ersetzen, wurde jener Körper nochmals dargestellt. Man erhält ihn am besten durch Kombination von diazotiertem m-Nitranilin mit Anilin in Ggw. von Natriumacetat, wobei zuerst das gemischte Diazoamid, $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{H.C}_6\text{H}_5$, entsteht. Diese Verb. wird gut mit W. gewaschen und 2—3 Tage in verd. HCl stehen gelassen; die Konz. der

Säure wird von Tag zu Tag gesteigert, und zuletzt wird das Gefäß im Wasserbad auf 80—90° erwärmt, bis kein Stickstoff mehr entwickelt wird. Nur nach dieser Behandlung gelingt die Umwandlung des Diazoidimids, während die gewöhnliche Methode der Erwärmung mit Anilin und dessen Chlorid nach der Gleichung:



ein Gemisch von m-Nitranilin u. Amidoazobenzol giebt. Man erhält nach der Salzsäuremethode etwa 30% vom m-Nitranilin als *Nitroamidoazobenzol* und l. das Rohprodukt, um es zu reinigen, in h., mit konz. HCl versetztem A., filtriert nach dem Erkalten vom ausgeschiedenen Teer, macht mit NH_3 alkal. u. verdünnt mit Wasser. Hierbei scheidet sich die Base als orangefarbenes Krystallpulver aus, welches aus verd. A. oder Toluol umkrystallisiert werden kann. Die Base hat F. 212—213° und fast gar keine basischen Eigenschaften, da sie in verd. wss. Säuren unl. und nur in alkoh. HCl etwas l. ist. Das Acetylderivat, $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NHC}_2\text{H}_5\text{O}$, hat F. 166 bis 167°. Durch Diazotierung der Base in verd. H_2SO_4 (1:1) und Mischung mit einer Jodkaliumlösung wurde *m-Nitro-p-jodazobenzol*, $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{J}$, dargestellt; dasselbe bildet ockerfarbene, bei 123—124° schm. Nadeln. Ein *Azimid* wurde durch Diazotierung der Verb. in schwefelsaurer Lsg. mit Natriumnitrit, Zufügung von Brom und Zers. des Diazoprobromids mit NH_3 auf dem üblichen Wege dargestellt. Das Azimid, $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_3$, bildet weiße, bei 80° schm. Nadeln. Durch Diazotierung der Nitroamidoazoverb. in Ggw. von H_2SO_4 und Kochen des Diazosulfats mit W. wurde ein phenolartiger Körper erhalten, der alle Eigenschaften von *m-Nitrobenzoxazophenol* besitzt; der Körper konnte nur durch den Vergleich mit dem aus diazotiertem m-Nitranilin u. Phenol dargestellten Prod. identifiziert werden; er bildet tief orangerote Nadeln vom F. 159°. — Die Amidogruppe wurde aus dem Nitroamidobenzol isoliert, indem 4 g in 200 ccm absol. A. gel., einige Tropfen konz. H_2SO_4 zur k. Lsg. gegeben und die berechnete Menge Natriumnitrit in W. gelöst zugefügt wurde. Es wurde darauf eine Stunde gekocht, der A. wurde abgedampft, und das Prod. wurde durch Zusatz von W. ausgefällt. Das in schlechter Ausbeute erhaltene *m-Nitroazobenzol* (II.) bildet dunkelorangefarbene Nadeln vom F. 82—83°. Die Nitrogruppe konnte nicht ohne tiefergreifende Zers. reduziert werden, so daß es nicht gelang, das gesuchte m-Amidoazobenzol darzustellen. (London Chem. Soc. [7/6.]; Chem. News 69. 308—10. 29/6.)

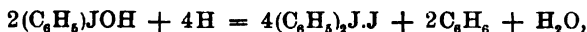
BODLÄNDER.

Christoph Hartmann und Victor Meyer, Über die Jodoniumbasen. (3. Mittl.) (Vgl. 94. I. 625.) Das Nitrat der Jodoniumbase, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{J.NO}_3$, F. 153—154°, erhält man durch Neutralisation konz. Basenlösung mit konz. HNO_3 auch beim Lösen des Chlorids in rauch. HNO_3 . Durch Ansäuern mit konz. H_2SO_4 erhält man aus konz. Basenlsg. das saure Sulfat, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{JHSO}_4$, F. 153—154°. Löst man Jodobenzol durch Schütteln in 5% ig. Natronlauge und säuert die Fl. alsdann mit Essigsäure schwach an, so fällt ein wss. Nd. aus unreinem Acetat, und aus dem warmen Filtrat krystallisiert das reine Acetat, F. 120°. Mit alkoh. Jodlsg. tüchtig verrieben, liefert das Jodid ein *Perjodid*, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{J.J} + \text{J}_2$, dunkelrote, diamantglänzende Nadeln, F. 138°. Das Chlorid der Base bildet Doppelverbindungen mit Quecksilberchlorid, F. 172—175°, mit Goldchlorid, F. 134—135°, und mit Platinchlorid, F. 184—185°. Wird Jodoniumbase mit gelbem Schwefelammonium bei 0° versetzt, so entsteht ein orangeroter Nd. von wahrscheinlich $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{J.S.S.S.J}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$. Auf die letztere Formel schloß Vff., weil sich dieser Nd. bei Zimmertemperatur rasch in Monojodbenzol und Phenyltrisulfid zers.:

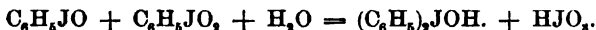


Wird statt des gelben Schwefelammoniums Na_2S verwendet, so entsteht das normale Sulfid, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{J.S.J}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, ein hellgelber Nd., welcher bei Zimmertemperatur

in Jodbenzol u. Phenylsulfid zerfällt. Die Reduktion der freien Base mit Natrium-amalgam verläuft nach der Gleichung:



indem Benzol gebildet wird und der abgespaltene HJ einen Teil der Base als unl. Jodid niederschlägt. Bei der Darstellung der Jodoniumbasen aus Jodosobenzol und Jodobenzol verwendet man besser Silberoxyd, welches 93% Ausbeute liefert, als Natronlauge, bei welcher 55–63% Ausbeute erreicht wurden. Bei der Darstellung von Jodobenzol aus Jodosobenzol durch Dampf entstehen Jodoniumbasen als Nebenprod. nach der Gleichung



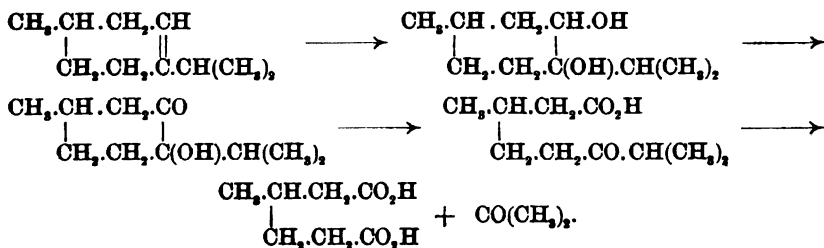
Die Jodoniumverbb. sind giftig und zeigen in ihrem physiol. Verhalten, ebenso wie im chemischen gewisse Analogien mit den Verbb. schwerer Metalle einerseits und mit den Ammoniumverbb. andererseits. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 1592–99. 9/7. [21/6.] Heidelberg. Univ.-Lab.) FROMM.

Georg Wagner, *Zur Oxydation cyklischer Verbindungen*. (Erste vorläufige Mitteilung.) 1. *Menthomenthen*. Nach den Unterss. v. **BAEYER's** nimmt die Doppelbindung in dem Menthomenthen den Platz Δ^8 ein. Nach Vf. ist nun nicht ausgeschlossen, daß das Menthen Δ^8 eine Beimengung seines Isomeren Δ^2 enthält. Im letzteren Falle müßten bei der Oxydation des Menthomenthens zwei Glykole und eine einbasische Säure, $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_4$, entstehen. Die Unters. bestätigte zwar nicht diese Erwartung, lieferte aber auch keine Beweise gegen die Richtigkeit obiger Anschauung.

Hinsichtlich der Nomenklatur bezeichnet Vf. mit „Terpene“ die Gruppe cyklischer KW-stoffe $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ und nennt Hexahydrocymol — Menthan, Tetrahydrocymole — Menthene, Dihydrocymole — Menthadiene u. s. f.

Bei der Einw. von konz. Schwefelsäure auf Menthol sollte nach **BECKMANN** (89. I. 515) das Menthen entstehen, es bildete sich aber das um zwei Wasserstoffatome reichere Hexahydrocymol (Menthan), $\text{C}_{10}\text{H}_{20}$ (K. 168–169°), so daß Vf. das Mentho menthen aus Menthylchlorid nach der Vorschrift für Bornylchlorid u. Borneocamphen (**WALLACH**) bereitete.

Bei der Oxydation des Menthomenthens, $\text{C}_{10}\text{H}_{18}$ (K. 166,5–168,5°; Hauptfraktion K. 167–168°; $[\alpha]_D = +24,5$; $D_4^{20} 0,8277$) mit KMnO_4 bildet sich in der ersten Reaktionsphase Menthenglykol, $\text{C}_{10}\text{H}_{18}(\text{OH})_2$ (F. 76,5–77°; K. 129,5–131,5 bei 13 mm, blendend weiße Nadeln, resp. schwer bewegliche Fl.), welches dann in das Ketol (Ketoalkohol), $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ (K. 104,5–105,5° bei 13,5 mm; $D_4^{20} 0,9881$, ziemlich leicht bewegliche Fl.) übergeht. Letzteres oxydiert sich zu der Ketonensäure, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2$ (K. 288–290°; resp. K. 182–185° bei 19 mm, Fl., unl. in W.) und diese zu Methyladipinsäure, $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_4$ (F. 93–94,5°; verflüssigt sich sofort nach dem Erstarren bei 84,5°; statt F. nach **ARTH** 86–87,5°; nach **SEMMLER** 84,5°; krystallinisch, unl. in W.) und Aceton, resp. zu dessen Spaltungsprodukten Essig- und Kohlensäure:



Dafs in dieser Reihe das hydrolytische Spaltungsprod. des Ketols das Aldoketon:
 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$



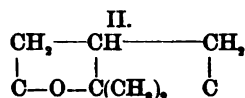
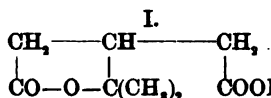
fehlt, erklärt sich aus der Resistenz des Ketols, dessen

Spaltungsprod. in dem Mafse, in welchem es entsteht, zu der Ketonsäure oxydiert wird. Übrigens reduzierte ein vom Vf. erhaltener Vorlauf ammoniakal. Silberlösung unter Spiegelbildung, was für die Anwesenheit eines solchen Körpers spricht.

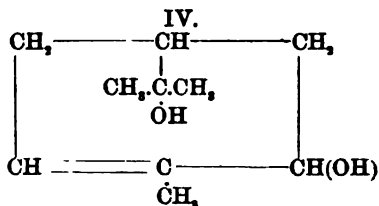
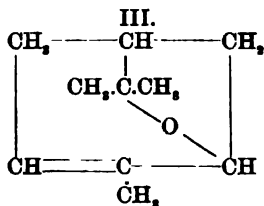
2. *Pinol und Pinen*. Nach WALLACH wird Pinol mittels KMnO_4 zu Terebinsäure, das Pinolglykol aber zu Terpenylsäure oxydiert. Da nun Pinolglykol nach Vf. als Oxydationsprod. des Pinols betrachtet werden mufs, so wurde zur Aufklärung des verschiedenen Verhaltens die Oxydation des Pinols durch 1%ig. KMnO_4 -Lsg. in der Kälte studiert. Hierbei ergab sich, dafs Pinol zuerst zu dem korrespondierenden Glykol, und dieses dann weiter, einige Zwischenprodukte (wohlriechende Verbb.) passierend, zu Terpenylsäure und eine geringe Menge Terebinsäure oxydiert wird.

Die Entstehung der Terpenylsäure aus Pinol unter äufserst gemäfsigten Oxydationsbedingungen, also wohl ohne Umlagerung, führt zur Bestimmung der Konstitution des Pinols.

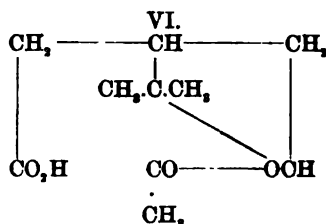
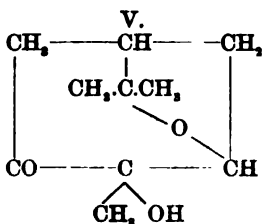
Nach SCHRUYER ist die Terpenylsäure (I.) das Laktone der Oxyisopropylglutarsäure, und kann man in dem Pinol, aus welchem Terpenylsäure entsteht, daher die Atomgruppe (II.) fertig gebildet voraussetzen; hiermit stimmt auch der γ -Oxydcharakter des Pinols.



Hinsichtlich der Verknüpfung des Restes C_6H_5 mit dieser Gruppe sind zwei Fälle möglich, von welchen der Verlauf der Oxydation des Sobrerols für die Pinolformel (III.) entscheidet.



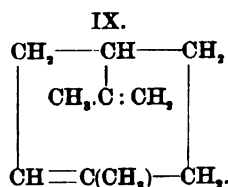
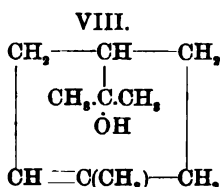
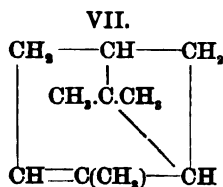
Das Sobrerol (IV.) wurde von Sobrero bei der Oxydation des Terpentinsöls mit Sauerstoff im Sonnenlicht gewonnen und geht mittels verd. Schwefelsäure in Pinol über. Da nun nach LIPP (89. II. 909) die γ -Glykole durch verd. Säuren leicht in die korrespondierenden Oxyde übergehen, so ist das Sobrerol als γ -Glykol anzusprechen. Mit der Formel des Sobrerols steht auch dessen Oxydation (mittels 1%ig. KMnO_4) zu einem viersäurigen Alkohol, $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_4$ (F. 155,5–156°, Nadelchen, ll. in A.; isomer mit dem Limonetril), in Einklang.



Bei der Oxydation des Pinols geht das zunächst entstandene Glykol in das Ketol (V.) über, welches durch hydrolytische Spaltung und Oxydation in die Ketosäure (VI.) verwandelt wird. Diese oxydiert sich zu Terpenylsäure und Essigsäure. Andererseits oxydiert sich das Ketol vor der Hydrolyse zu Terebinsäure u. Pyrotraubensäure, resp. Essigsäure und Kohlensäure.

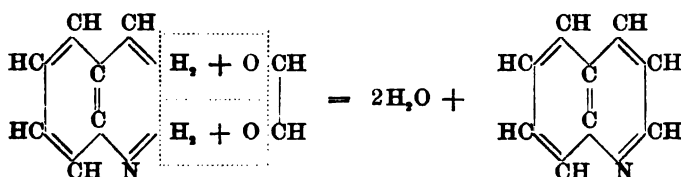
Dem Pinen, aus welchem Sobrerol entsteht, kann die Formel VII. zukommen, womit auch die Oxydationsvers. des französischen Terpinöls mittels Permanganat (MARIUZA) übereinstimmen. Es wird hierbei im Pinen zuerst nur die Äthylenbindung angegriffen, und erfolgt die Spaltung einfacher Bindungen bloß zwischen oxydierten Kohlenstoffen, weshalb weder Terpenylsäure, noch Terebinsäure, d. h. die Hauptprodd. der Oxydation in sauren Medien, entstehen.

Für das feste Terpeneol leitet sich aus der Pinenformel die Formel (VIII.) ab, und führt ferner u. a. die Entstehung des Dipentens aus dem festen Terpeneol zu einer Formel (IX.), welche sowohl die optische Aktivität des Limonens, als auch die Inaktivität seines Dihydrobromids und des Terpins erklärt und auch die Übergänge z. B. von dem Limonen, resp. Dipenten zu dem Dihydrobromid als ganz einfache vorstellt.



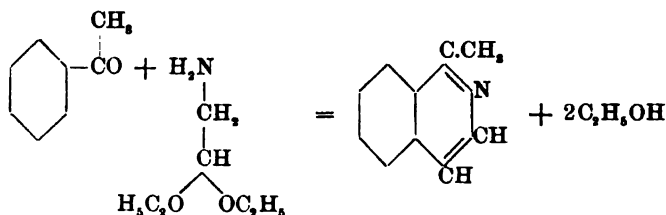
(Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 1636—54. 9/7. [22/6.] Warschau. Univ.-Labor. f. organ. Chemie.) WACHTER.

Victor Kulisch, Über eine Synthese von Chinolin. 20 g Glyoxal werden durch Erwärmen in 50 g o-Toluidin gelöst, dann 25 g wss. NaOH (1 : 2) hinzugefügt und 1 1/2 Stdn. auf 150° erwärmt. Nach der Gleichung:



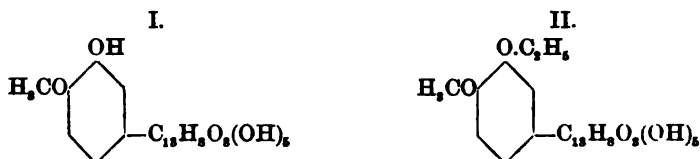
bildet sich bei dieser Rk. Chinolin, K. 226—228°, identifiziert durch sein Pikrat, F. 202—203°, und sein Platindoppelsalz. (Monatshefte f. Chemie 15. 276—79. 30/6. [19/4.*] Wien. Univ.-Lab. Prof. LIEBEN.) FROMM.

C. Pomeranz, Synthese des Isochinolins und seiner Derivate. Benzylidenamidoacetal aus Benzaldehyd und Amidoacetal (vgl. 93. I. 1023) wird am besten so in Isochinolin verwandelt, daß man es mit 2 Tln. konz. H₂SO₄ gemischt in 3 Teile auf 160° erhitzte H₂SO₄ einfließen läßt. Durch Wasserdampfdestillation des sauren u. dann des alkal. Reaktionsprod. erhält man das Isochinolin, K. 240—241°, E. 0°, in einer Ausbeute von 50%. Das primäre Sulfat des Isochinolins schm. bei 206°, das Jodäthylat bei 147°. Andere Aldehyde geben die gleichen Rkk. — Das Acetophenon kondensiert sich mit Amidoacetal nicht wie Benzaldehyd. Ein Gemenge beider Substanzen reagiert jedoch unter der Einw. von H₂SO₄ nach der Gleichung:



unter Bildung von α -Methylisochinolin, K. 248°, dessen Chloroplatinat mit 4H₂O kristallisiert und wasserfrei bei 210° schmilzt, dessen primäres Sulfat bei 246–247° schm. und dessen Dichromat sich bei 145° zersetzt. (Monatshefte f. Chemie 15. 299 bis 306. 30/6. [4/5.*] Wien. Univ.-Lab. Prof. LIEBEN.) FROMM.

Guido Goldschmiedt u. Franz v. Hemmelmayer, Über das Scoparin. (II. Abhandlung, vgl. 93. II. 213.) Durch zehnstündiges Kochen von Scoparin mit überschüssigem Essigsäureanhydrid u. Natriumacetat resultiert ein Acetylscoparin, F. 255 bis 256°, welchem Vff. infolge einer sehr komplizierten Unters. die Formel eines Hexaacetylscoparins zuerteilen. Aus Scoparin, Benzoesäureanhydrid, Natriumbenzoat und NaOH entsteht analog Hexabenzoylscoparin, F. 148–150°. Bei der Behandlung mit Ätzkali und Jodäthyl in begrenzten Mengen entsteht aus dem Scoparin in guter Ausbeute Monoäthylscoparin, F. 272°, welches bei der Acetylierung ein Prod., F. 140 bis 141°, liefert, das Vff. nach sehr ausführlicher Unters. für Pentaacetyläthylscoparin halten. Bei der Methylierung des Scoparins erhalten Vff. eine Verb., die bei 185° schm., dann erstarrt und bei 252–253° abermals schm. und bei der Analyse Werte zeigt, die zwischen denen des Scoparins und des Monomethylscoparins liegen. Durch was. Kalilauge wird aus dem Scoparin Acetovanillon, F. 115°, K. 300°, identifiziert durch das Acetylprod., F. 57–58°, das Phenylhydrazon, F. 125°, die Eisenreaktion, die Bildung von Protokatechusäure beim Schmelzen mit KOH, abgespalten. Bei höheren Konzentrationen der KOH oder bei längerer Dauer der Einw. können Vff. in den Spaltungsprodd. geringe Mengen von Phloroglucin und Vanillinsäure, F. 206°, nachweisen. Bei der Einw. verd. KOH spaltet sich aus dem Scoparin Ameisensäure neben anderen flüchtigen Säuren ab. Bei der Einw. von KOH auf Äthylscoparin gelingt es, Äthyltransilkinsäure, F. 193°, und kleine Mengen von Äthylacetovanillin nachzuweisen. Aus diesem Verhalten und den früheren Beobachtungen schliessen Vff., daß dann das Scoparin eine Methoxylgruppe und sechs Hydroxylgruppen enthält. Die Methoxyl- u. eine Hydroxylgruppe gehören einem Benzolkern zu, welcher mit dem Rest des Moleküls im Sinne der Formel I. durch Kohlenstoffbindung verknüpft ist. Die Äthylgruppe des Äthylscoparins ist im Sinne der Formel II. gebunden:



Der Rest $-\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_5(\text{OH})_6$ enthält eine Atomgruppe, welche bei der Behandlung mit KOH Phloroglucin liefert. — Verd. Mineralsäuren, auch 9% HCl, entziehen dem Scoparin 2H₂O unter Bild. einer Verb. C₂₀H₁₈O₂. Dieselbe geht nicht, wie früher angegeben, durch Fällung aus alkal. Lsg. in Scoparin über u. liefert mit 12% KOH gleichfalls Acetovanillon. Beim Schm. verliert das Scoparin 3 1/2 H₂O, das Äthylscoparin 3H₂O. Phenylhydrazin wird von Scoparin addiert zu einer Verb., die bei 125° ihr gesamtes Phenylhydrazin wieder verliert; weder mit Phenylhydrazin, noch

mit Hydroxylamin zeigt das Scoparin Ketonreaktionen. Das Scoparin erweist sich durch Tierversuche als physiologisch absolut unwirksam. (Monatshefte f. Chemie 15. 316—61. 30/6. [4/5.*] Prag. Chem. Lab. deutsch. Univ.) FROMM.

G. B. Frankforter, *Die Jodide von Narceïn*. Narceïn bildet mit Jod eine blaue Substanz, die der Jodstärke in manchen Beziehungen ähnlich ist. Behandelt man Narceïn mit wss. Jodlsg., so entsteht ein Körper der Zus. $(C_{28}H_{27}NO_8)_2J + H_2O$. Die Substanz scheint keine eigene Krystallform zu besitzen; vielmehr färben sich die Narceïnkryrstalle blau, ohne ihre Form zu ändern. Durch verd. Natronlauge wird dem Narceïn das Jod entzogen. Bei 120—130° werden die Krystalle braun und beim Abkühlen wieder blau; bei 176—177° schm. die Krystalle. Durch alkoh. Jodlsg. entsteht aus Narceïn eine graublaue Substanz, die an der Luft oder beim Erwärmen unter Verlust der Krystallform rot wird und beim Abkühlen allmählich wieder blaue Farbe annimmt. Die Zus. dieser Substanz ist $(C_{28}H_{27}NO_8)_2J + 3H_2O$; sie wird durch verd. Natronlauge in Narceïn zurückverwandelt und schm. bei 181°. Der Vf hält es nach neueren Analysen für möglich, daß die Formel des Narceïns nicht $C_{28}H_{27}NO_8$, sondern $C_{28}H_{28}NO_8$ ist. (?) (Vgl. FREUND und FRANKFORTER 93. II. 276. 925.) (J. Amer. Chem. Soc. 16. 361—63. Juni.) BODLÄNDER.

W. Palladin, *Die pflanzlichen Eiweißstoffe*. Das Pflanzenvitellin, aus den Samen der gelben Lupine dargestellt, nimmt eine mittlere Stellung zwischen den Globulinen und Albumosen ein. Pflanzenvitellin ist eine Albumose mit einigen Eigenschaften des Globulins. Pflanzenmyosin ist nur eine Kalkverb. des Vitellins. Die Existenz einer wasserlöslichen Pflanzenalbumose ist noch fraglich. Die Pflanzeneiweißstoffe werden von einer noch unbekannten stickstoffhaltigen Substanz begleitet. Die Zahl der bisher angenommenen Pflanzeneiweißstoffe ist größer als die Zahl der in den Pflanzen wirklich existierenden. (Z. Biolog. 31. 190—202. 6/7. Heidelberg. Physiolog. Inst.) SACHSSE.

Ad. Stengel, *Krystallform des Tetramethylbrasilins* (vgl. J. HERZIG, 94. I. 909). Das *Tetramethylbrasilin* krystallisiert monosymmetrisch, das Axenverhältnis ist $a : b : c = 0,9392 : 1 : 0,9782$. $\eta = 90^\circ 23\frac{1}{2}'$. Das *Trimethylbrasilin* (vgl. SCHALL und DRALLE, Ber. Dtsch. chem. Ges. 21. 3009) ist vom Tetramethylderivat krystallographisch verschieden, obwohl eine Morphotrophie nicht zu verkennen ist. (Monatshefte f. Chemie 15. 269—72. 30/6. [5/4.*] Wien. Mineralog. Univ.-Mus.) FROMM.

Gärungschemie und Bakteriologie.

N. v. Chudiakow, *Die alkoholische Gärung. I. Gärung in reinem Zuckerwasser*. Die Gärung bei Luftzutritt in reinem Zuckerwasser findet auf die Dauer nicht statt. In allen Fällen aber, wo sie länger dauert, beruht dies darauf, daß durch Absterben eines Teils der Hefe das Substrat seine Zus. ändert, wobei die Gärung gleichzeitig von einer Vermehrung der Hefezellen begleitet ist. Bei Anwendung kleinerer Mengen Hefe tritt in reinem Zuckerwasser allmählich ein Absterben der Hefezellen ein, das schließlich dazu führt, daß die Gärung nach Verlauf einer bestimmten Zeit nicht wieder hervorgerufen werden kann, selbst wenn man normale Bedingungen für das Wachstum herstellt. Das Aufhören der Gärthätigkeit und Absterben der Hefezellen tritt je nach der Temperatur verschieden schnell ein, im allgemeinen bei höheren Temperaturen schneller als bei niederen. *II. Die Einw. des Sauerstoffes auf die Gärung*. Die Verss. des Vfs. stellen die Thatsache der Hemmung der Gärthätigkeit in reinem Zuckerwasser durch den Sauerstoff außer jeden Zweifel, lenken jedoch auch die Aufmerksamkeit auf eine Frage, die in den sich mit dem Sauerstoffeinfluß beschäftigenden Arbeiten entweder gar nicht oder doch nicht kritisch

genug untersucht wurde, auf die Frage nämlich, ob der O auf die Gärthätigkeit immer in demselben Sinne — hemmend oder begünstigend — wirkt, sei es, daß die Gärflüssigkeit die eine oder die andere Zus. hat, oder ob die Art seiner Wirkung bis zu einem gewissen Grade von der Zus. der zu vergärenden Substanz abhängt; wie die Verss. des Vfs. zeigen, ist dies nun in hohem Grade der Fall. Die Wirkung von Sauerstoff auf die Vergärung verschiedener Nährsubstrate ist verschieden, im allgemeinen um so weniger hemmend, je günstiger die Ernährungsbedingungen sind.

III. Die Vermehrung der Hefe bei Gegenwart und bei Abwesenheit von Sauerstoff. Die Abhängigkeit der Gärung von dem gesamten Stoffwechsel, wie sie sich in dem verschiedenen Verhalten gegen O in verschiedenen zusammengesetzten Nährlösungen zeigt, tritt noch schärfer hervor, sobald man den Verlauf der Gärung der Vermehrung der Hefezellen in Legg. von verschiedenem Nährwert gegenüberstellt. Der Sauerstoff ist um so weniger für die Vermehrung notwendig, je günstiger die Ernährungsbedingungen sind. In schlecht ernährenden Medien ist er für die Vermehrung geradezu notwendig, dagegen ist bei Anwendung von Zuckerpeptonlösung oder Bierwürze die Vermehrung vom Sauerstoff fast unabhängig. Vergleicht man diese Wirkung des O auf die Vermehrung mit derjenigen auf die Gärthätigkeit, so stößt man auf die Thatsache, daß überall da, wo der O zu der Vermehrung nötig erscheint, er als Hemmung der Gärthätigkeit auftritt, so z. B. in allen Nährlösungen, wo als N-Quelle Ammonsalze dargeboten werden, daß dagegen da, wo der O für die Vermehrung entbehrt werden kann, wie in Peptonzuckerlag. oder Bierwürze, er auch kaum merkliche Unterdrückung der Gärung bedingt. Die Thatsache, daß das verschiedene Verhalten gegen den O sowohl von seiten der Gärthätigkeit, als auch der Vermehrung hauptsächlich durch die Art der N-Ernährung bedingt wird, legt den Gedanken nahe, daß die Ursache jenes verschiedenen Verhaltens in irgend welcher Weise mit dem N-Umsatz in der Hefezelle verknüpft ist.

IV. Der Einfluß der Temperatur auf die Gärung. Die allgemein verbreitete Ansicht, daß die Gärung im Gegensatz zu der Atmung ein ausgesprochenes Optimum besitzt, ist durch die bis jetzt darüber angestellten Unterss. auf keinen Fall bewiesen. Einer von den Gründen, warum die Temperaturfrage bis jetzt keine definitive Beantwortung gefunden hat, liegt darin, daß bis jetzt die Wirkung der Temperatur auf die Gärung nur unter den Bedingungen untersucht wurde, unter denen die Gärung von der Vermehrung der Hefezellen begleitet wird, und folglich das Endresultat aus dem Zusammenwirken zweier verschiedener Faktoren sich zusammensetzt. Man muß entweder die Wirkung der Temperatur auf die Gärung unter solchen Umständen untersuchen, unter denen nachweislich keine Vermehrung stattfinden kann, oder man muß Mittel und Wege finden, den Anteil der Vermehrung an dem schließlichen Resultat zu berechnen, wenn die Vermehrung einmal nicht auszuschiessen sein sollte. Eine bestimmte Beantwortung der aufgeworfenen Frage läßt sich indes nicht geben. Nach den mitgeteilten Thatsachen würde zwar die Frage nach der Existenz einer optimalen Temperatur in verneinendem Sinne zu beantworten sein, sich aber doch, verschiedener Versuchsschwierigkeiten wegen, der Verlauf der Gärungskurve bei verschiedenen Temperaturen nicht genau angeben lassen.

V. Die intramolekulare Atmung der Hefe. Bei den höheren Pflanzen läßt sich bekanntlich die Abhängigkeit der intramolekularen Atmung von den nachweislich in der Pflanze befindlichen Stoffen nicht darthun, dagegen recht deutlich bei den Schimmelpilzen, bei denen nach DIAKONOW mehr oder weniger ausgiebige Atmungsthätigkeit bei O-Abschluß nur dann eintritt, wenn Glykose als Nahrung dargeboten wird. In allen anderen Fällen, mag die Atmung bei O-Zutritt noch so intensiv sein, hört sogleich mit der Entziehung des O die CO₂-Produktion auf. Die Hefe schien nach den vorliegenden Litteraturangaben in dieser Beziehung sich etwas anders zu verhalten. Bei ihr sollte die intramolekulare Atmung, oder, wie es hier oft genannt

wurde, die Selbstgärung unabhängig von der Qualität der dargebotenen Nährstoffe sein, ja sie sollte sogar in destilliertem W. vor sich gehen können. Nach den Verss. des Vf. ist als sicher anzunehmen, daß die intramolekulare Atmung u. damit auch die von PASTEUR, LIEBIG u. a. angenommene Selbstgärung der Hefe in Wirklichkeit nicht besteht. Scheinbare intramolekulare Atmungsthätigkeit tritt nur dann ein, wenn entweder die zum Vers. bestimmte Hefe durch Bakterien verunreinigt ist, oder wenn die Hefezellen im Plasma noch Zucker enthalten. Somit schließt sich die Hefe in ihrem Verhalten direkt an die Schimmelpilze an, sofern bei diesen intramolekulare Atmung auch nur bei Gegenwart von Glykose stattfinden kann. (Landw. Jahrb. 23. 391—534. 6/7.) SACHSSE.

Francesco Ravizza, *Einwirkung einiger Antiseptica auf die alkoholische Gärung*. Vf. hat seine früheren Unterss. (93. II. 847) fortgesetzt u. hat die Wirkung größerer Dosen von Calciumsulfid, Kaliumdisulfid und von Fluorammonium auf die alkohol. Gärung untersucht. Der Erfolg war hier wie bei den früheren Verss. ein zweifelhafter. (Staz. sperim. agric. ital. 26. 357—86. April.) SACHSSE.

Nicola Bohicchio, *Käsegärung*. Vf. beschreibt eine neue Hefe, die Milchkucker vergärt und dadurch das Auftreiben der Käse bewirkt. (Staz. sperim. agric. ital. 26. 339—56. April.) SACHSSE.

R. Dreyfus, *Über die Schwankungen in der Virulenz des Bacterium coli commune*. Das Bacterium coli commune, der normale Bewohner des Digestionstraktus, kommt in sehr vielen in der Nähe des Darmkanals sich abspielenden entzündlichen Affektionen vor, welche bald leicht, bald schwer verlaufen. Vf. führt dieses auf die verschiedene Virulenz der Colibakterien zurück und sucht dieses zu beweisen. Dabei wurde u. a. festgestellt, daß aus normalen Fäces gezüchtete Colibakterien in der Dosis von 1 ccm Bouillonkultur, resp. zehn Ösen einer 24-stünd. Agarkultur Kaninchen intravenös, Meerschweinchen intraperitoneal beigebracht töten. Die Virulenz des Bact. coli nimmt zu, wenn die Diarrhöen mit erheblicher Entzündung des Darmes einhergehen, dann genügt eine Dose von $\frac{1}{2}$,— $\frac{1}{4}$ ccm der Kulturflüssigkeit, bezw. 5 bis 6 Ösen Agarkultur, um den Tod des Versuchstieres herbeizuführen. Am virulentesten waren die Bakterien in den Erkrankungen von Cholera nostras. In akut verlaufenden Entzündungsprozessen des Darmes kann es die übrigen Darmbakterien überflügeln u. schließlich erdrücken. Es besteht also eine Proportionalität zwischen der Schwere der Darmaffektion und dem Verhalten der Bösartigkeit des Bakteriums. (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. 33. 462—63. Straßburg. i. E.) PROSKAUER.

J. Ury, *Über die Schwankungen des Bacterium coli commune in morphologischer und kultureller Beziehung. Untersuchungen über seine Identität mit Diplobacillus pneumoniae Friedländer mit dem Bacillus des Abdominaltyphus*. Die Unterschiede gehen aus folgender Zusammenstellung hervor. Das Bact. coli unterscheidet sich von dem Diplobacillus schon durch sein mikroskopisches Aussehen, jenes zeigt auf Kartoffelkulturen einen Stich ins Grüne, dieser einen weiß- oder graugelben Belag; in Traubenzuckerbouillon wirkt der Diplobacillus bald gärungserregend, bald bleibt die Gärung aus, die Colibakterien bringen in der Regel Gärung hervor. Milch wird durch das Bacterium coli in der Regel zum Gerinnen gebracht, beim Diplococcus bleibt das letztere meist aus. Beide sind zwar ähnliche, aber durchaus selbständige Arten. Der FRIEDLÄNDER'sche Bacillus konnte aus einem Fall von Cystitis neben dem Streptococcus pyogenes, also in Mischinfektion, gezüchtet werden, während man sonst das Bact. coli findet. Zwei Coliarten, von denen die eine aus einer Cystitis, die andere aus einer Cholecystitis herstammte, brachten die Milch nicht zur Gerinnung und vergoren Traubenzucker nicht. Es giebt also eine Varietät von Coli commune, welche mit dem Typhusbacillus die weitgehendste Ähnlichkeit besitzt.

„Allerdings ist dieses Verhalten des *Bact. coli* ein überaus seltenes und von den zahlreichen darauf untersuchten Arten führten mit Ausnahme der beiden eben genannten alle die Gerinnung der Milch, die Vergärung des Zuckers herbei. Beide gehören jedoch zweifellos der Gattung *Coli commune* an“. (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. 33. 464—65. Straßburg i. E.)

PROSKAUER.

W. Beckmann, *Die typhusähnlichen Bakterien des Straßburger Wasserleitungswassers*. Vf. konnte mittels des Peptonverfahrens, welches KOCH (93. II. 88) zur Auffindung der Cholerabakterien im Trinkwasser angegeben hat, Stübchen isolieren, welche sich nach ihren kulturellen und morphologischen Eigenschaften zur Klasse des *Bact. coli commune* zugehörig erwiesen. Die gezüchtete Spezies war schwach pathogen bei intraperitonealer Einverleibung (Meerschweinchenvers.). Dieser Befund ist nach Vf. deshalb beachtenswert, als eine Verunreinigung der Straßburger Wasserleitung, welche ihren Bedarf aus Grundwasser deckt, mit *Bact. coli commune* aus Fäces bei der Anlage der Wasserwerke völlig ausgeschlossen ist. (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. 33. 466—67. Straßburg.)

PROSKAUER.

R. Emmerich u. E. Weibel, *Über eine durch Bakterien erzeugte Seuche unter den Forellen*. Vff. schildern eine unter den Forellen einer Fischzüchterei in mehreren aufeinanderfolgenden Jahren fast stets zur gleichen Jahreszeit auftretende Epidemie, die sie als Furunkulose ansehen. Aus dem Pustelinhalt der erkrankten Forellen, den Muskelherden, Herzblut und Organstücken ließen sich ausschließlich Kolonien einer Bakterienart isolieren, welche kulturell und morphologisch verfolgt wurde. Charakteristisch ist für die Bacillen, die als Ursache der Epidemie anzusehen sind, der Einfluß der Temperatur auf ihr Wachstum, deren Optimum zwischen 10—15° liegt; bei Brüttemperatur bleibt das Wachstum aus. Die untere Grenze der Wachstumstemp. scheint erst mit dem Gefrierpunkt gegeben zu sein. Künstliche Infektion mit der Reinkultur, sei es durch Impfung, sei es durch Einbringen der Kultur in den Wasserbehälter, brachte bei den Forellen die nämliche Krankheit hervor. Die Bacillen konnten bei gesunden Forellen nicht aufgefunden werden.

Aus den Beobachtungen der einzelnen Epidemien war man darauf gekommen, daß die Krankheit jeweilig ihren Ausgang nahm von einem bestimmten Teich, und es zeigte sich, daß eben dieser Teich allein in einem ganz sumpfigen Terrain lag. Dadurch ließ sich erklären, daß das W. des Teiches trotz häufiger Reinigung u. trotz reinen Zuflusses doch immer wieder von dem umgebenden Boden Verunreinigungen und pathogene Bakterien aufnehmen konnte. Als durch ausgiebige Drainage des Untergrundes die Umgebung des Teiches trocken gelegt war und eine völlige Entsumpfung sich vollzogen hatte, hörten die Epidemien auf. Vom hygienischen Standpunkte halten Vff. diese Thatsachen für ein lehrreiches Beispiel von sanitärer Bedeutung der Bodenbeschaffenheit, und sie definieren das erzielte Resultat als „Assanisierung eines Fischwassers durch Kanalisierung des umgebenden Bodens“. (Arch. Hyg. 21. 1—21. Juli. [Jan.] München. Hyg. Inst.)

PROSKAUER.

H. Kossel, *Zur Frage der Pathogenität des Bacillus pyocyaneus für den Menschen*. Vf. beweist an der Hand von Krankengeschichten, daß der *Bacillus pyocyaneus*, der sich beim Erwachsenen meist als unschuldig erweist, für den jugendlichen Körper, speziell im Säuglingsalter, im höchsten Grade gefährlich werden kann. Er kann entweder direkt durch Invasion in die Blutbahn u. als Erreger von Leptomeningitis oder indirekt durch seine giftigen Stoffwechselprodukte schwere, zum Tode führende Schädigungen des kindlichen Organismus verursachen. (Z. Hyg. 16. 368—72. Berlin. Inst. f. Infektionskrankh.)

PROSKAUER.

Physiologische Chemie.

N. v. Chudiakow, *Die intramolekulare Atmung*. Die Wirkung der Temperaturerhöhung auf die intramolekulare Atmung von gequollenen Samen und Keimlingen besteht wie auch bei der Sauerstoffatmung in der Steigerung der Intensität derselben. Die Steigerung geht nicht proportional mit der Temperatur, sondern in stärkerem Verhältnis vor sich, so daß die Kurven für die intramolekulare Atmung mit ihrer Konvexität der Abszisse der Temperatur zugewandt erscheinen. Es giebt kein scharf ausgesprochenes Optimum der Temperatur für die intramolekulare Atmung, oder wenn ein solches wirklich existiert, so liegt es in der Nähe der Tötungstemperatur, wie das auch bei der Sauerstoffatmung der Fall ist. Die Resultate berechtigen ferner zu dem Schluß, daß das Verhältnis zwischen der intramolekularen und normalen Atmung oder die Größe des Quotienten $J:N$ von der Temperatur unabhängig ist, oder, mit anderen Worten, daß die Wirkung der Temperatur auf die intramolekulare Atmung gleich wie auf die normale auch quantitativ dieselbe ist, u. daß die Kurven für die eine wie die andere miteinander parallel laufen.

Durch Unterss. **DIAKONOW's** über den Zusammenhang der intramolekularen Atmung mit der Qualität des Nährsubstrats ist es im höchsten Grade wahrscheinlich, daß die Möglichkeit, ohne Sauerstoff zu leben, nur durch die intramolekulare Atmung bedingt wird. In diesem Sinne sprechen wenigstens **DIAKONOW's** Beobachtungen, daß *Penicillium glaucum* viel schneller zu grunde ging, wenn im Nährsubstrate Glykose fehlte, augenscheinlich deshalb, weil unter diesen Umständen die intramolekulare Atmung nicht eintrat, und somit die nötigen Betriebskräfte zur Unterhaltung des Lebens fehlten. Wenn man die intramolekulare Atmung als Quelle der Betriebskräfte, die zur Unterhaltung des Lebens notwendig sind, betrachtet, so steht die Frage ziemlich nahe: Kann man durch künstl. Steigerung der intramolekularen Atmung die Lebensdauer der Pflanze bei Abwesenheit von freiem O verlängern? Durch Temperaturerhöhung wird die Atmungsintensität gesteigert, mit anderen Worten, die Summe der Energie, die zur Disposition des Organismus frei wird, wird mit der Erhöhung der Temperatur größer, und es war wohl denkbar, daß dieselbe Pflanze, die bei niedriger Temperatur nach einer gewissen Zeit zu grunde ging, bei höherer Temperatur, dank dieser vermehrten Energieentwicklung, viel längere Zeit ohne O zu leben in den Stand gesetzt wird. Das Gesamtergebnis aller Verss. war indes die Thatsache, daß bei höherer Temperatur trotz der vermehrten CO_2 -Bildung u. folglich auch trotz der Vermehrung der durch die Atmung gewonnenen Betriebskräfte die Pflanzen schneller als bei niederen Temperaturen absterben. Die Erschöpfung des zu verarbeitenden Materials und Anhäufung der in der intramolekularen Atmung entstehenden Prodd. bedingen durch ihr Zusammenwirken in erster Linie das Absterben des Organismus. (*Landw. Jahrb.* 23. 333—89. 6/7.) **SACHSSE**.

W. Pautz, *Der Chemismus des Glaskörpers und des humor aqueus*. Nach **MILLON** enthalten die Augenflüssigkeiten Harnstoff, eine Behauptung, die fast ebenso oft bestätigt wie widerlegt worden ist. Es erschien daher wünschenswert, die Unterss. von neuem an größerem Materiale auszuführen. Vf. fand sowohl im Glaskörper wie im humor aqueus deutlich Harnstoff. Die Glaskörperflüssigkeit enthält im Mittel 0,2393% N. Wollte man diese Zahl nur auf Harnstoff umrechnen, was allerdings durchaus nicht zulässig ist, so würde der Harnstoffgehalt der Glaskörperflüssigkeit 0,51% betragen. Auch die Ggw. von Traubenzucker in den Augenflüssigkeiten ist nicht ganz sichergestellt. Vf. hat aus dem Glaskörper der Ochsen ein Osazon dargestellt, das nach Krystallform, F., und N-Bestimmung nur Dextrosazon sein konnte. Der Glaskörper der Ochsen enthält demnach thatsächlich Traubenzucker. Von dem

Osazon, das aus Glaskörpern von Kälbern, Hammeln, Hunden und Kaninchen dargestellt wurde, konnte mikroskopisch festgestellt werden, daß es dem Dextrosazon gleich. Auch der humor aqueus ganz frischer Ochsenaugen enthält Traubenzucker, mindestens wahrscheinlich gemacht ist seine Ggw. im Kammerwasser vom Kalb und Hammel. — Über das Vorkommen von Paramilchsäure in den Augenflüssigkeiten existiert nur eine Angabe von GRÜNHAGEN, die sich nur auf das Kammerwasser bezieht. Vf. weist ebenfalls nach, daß der Glaskörper Paramilchsäure, resp. ein oder mehrere Salze der Säure enthält, vermutlich kommt dieselbe auch im humor aqueus vor. (Z. Biol. 31. 212—43. 6/7. Marburg. Physiol. Inst.) SACHSSE.

Fr. Koehne, *Über das Verhalten einiger Säureimide im Organismus*. Succinimid wird im Tierkörper bis auf Spuren zerstört, das Befinden des Tieres wird nicht gestört. Dibenzamid, als Natriumverb. dargereicht, ist keineswegs indifferent für den Tierkörper, wird in demselben zerstört und als Hippursäure wieder ausgeschieden. Phtalimid wird bis auf Spuren zerstört, ohne das Befinden der Tiere zu beeinflussen, die Ätherschwefelsäuren im Harn werden durch dieses Mittel etwas vermindert. Benzoylharnstoff beeinflusst das Befinden der Tiere nicht; auffallend ist nach dessen Darreichung die Verminderung beider Schwefelsäuren; die Verb. wird zerstört und als Hippursäure ausgeschieden. Allophansäureäthylester ist ohne Einfluß auf das Befinden der Tiere und wird vollkommen zerstört. Dagegen passiert Biuret unverändert und quantitativ den Organismus, ebenso Diphenylbiuret, welches bei größeren Dosen Erbrechen verursacht, und Diphenolbiuret, F. 246—247°, dargestellt aus Biuret und p-Amidophenol, welches gleichfalls in größeren Dosen Brechreiz bewirkt. Auch der Carbonyldiharnstoff wird zum größeren Teil im Harn unverändert wiedergefunden. Im Gegensatz zu diesen Biureten sind die ringförmig konstituierten Verbb. im Tierkörper sehr unbeständig. So wird Benzylidenbiuret, bereitet aus Eg., Benzaldehyd und cyansaurem Kalium, im Körper völlig zers. und als Hippursäure wieder ausgeschieden, daß die dabei zu erwartende Cyanursäure im Harn nicht aufzufinden ist, liegt daran, daß auch diese fast völlig zerstört wird. Der Cyanursäure ähnlich verhält sich die Parabansäure, welche bis auf geringe Mengen zerstört wird. Auch Alloxan und Alloxantin werden zum größten Teil zers. und treten nur in geringer Menge als Paraban- und Oxalsäure im Harn wieder auf. (Sep. v. Vf. Inaug.-Diss. 1—40. Rostock 1894.) FROMM.

Analytische Chemie.

G. Vortmann, *Elektrolytische Bestimmung der Halogene*. (1. Mitteilung.) Vf. verwendet ein Silberblech als Anode, auf welchem sich die Halogene aus alkal. Legg. gut haftend ausscheiden. Die Leg. des zu untersuchenden Jodids in W. wird mit Seignettesalz und 10—20 ccm 10%ig. NaOH versetzt. Das Volum der Fl. beträgt 100—150 ccm. Als Kathode dient die Platinschale oder ein rundes Platinblech. Es ist vorteilhaft, die Anode während der Elektrolyse auszuwechseln; dies ist sogar nötig, wenn die Jodmenge mehr als 0,2 g beträgt. Zur Ermittlung der Gewichtszunahme der Anode hebt man sie heraus, spült sie mit W., dann mit A. ab, trocknet und erhitzt sie, bis das Jodsilber eine dunkelrote Farbe angenommen hat. Da durch den galvanischen Strom auch eine geringe Menge Silber von der Anode gelöst wird, muß nach der Entfernung der Silberanode eine Platinelektrode in die Fl. getaucht u. der Strom noch eine Stunde durch dieselbe geleitet werden. Die Gewichtszunahme der Kathode giebt alsdann die Menge des von der Anode gelösten Silber. Die Summe der Gewichtszunahme beider Elektroden entspricht genau der vom Silber aufgenommenen Jodmenge. Die Methode giebt gute Resultate. (Monatshefte f. Chemie 15. 280—84. 30/6. [19/4.]* Wien. Univ.-Lab. Prof. AD. LIEBEN.) FROMM.

A. G. Barbéra, Neues Quecksilberurometer. Der Apparat soll dazu dienen, um den nach KNOPS Methode mittels Hypobromit aus dem Harn entwickelten Stickstoff zu messen. *A* ist eine in $\frac{1}{10}$ geteilte Bürette von 50 ccm Inhalt, *B* ist eine Kugel, *a, b, c* sind Trichter, *d, e, f* Glashähne, *m* ein Kautschukschlauch, der über die untere Öffnung der Kugel gezogen ist. Durch *c* kann man bei entsprechender Öffnung der Glashähne *e, d* und *f* den ganzen Apparat mit Hg füllen und die Luft verdrängen. Man schließt dann *d, e* und *f* wieder und gießt in den Trichter *a* den zu untersuchenden Harn, den man dann nach Öffnung von *d* u. *e* durch Erniedrigung von *c* einsaugen läßt und dessen Menge in der Bürette *A* gemessen wird. Man füllt dann *b* mit Hypobromitlösung und saugt die gewünschte Menge davon bei geschlossenem *e* durch Tiefstellung von *c* nach *B*, worauf *f* geschlossen wird. Man öffnet nun *e* u. läßt die Hypobromitlag. aufsteigen, die nun den Harn im oberen Teile von *A* trifft u. zers. Um den Harn vollständig mit dem Hypobromit in Berührung zu bringen, kann man nach Schluß von *e* umschütteln. (Annali Chim. Farm. 15. 341—46. Juni. Bologna.) SACHSSE.

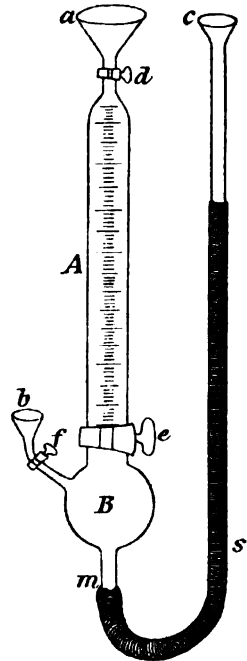


Fig. 14.

Edgar F. Smith u. Henry E. Spencer, Elektrolytische Trennungen. CLASSEN schlägt zur Bestimmung von Kupfer und Silber neben einander vor, das Silber durch NH_3 und Ammoniumoxalat als Oxalat zu fällen, das Filtrat, welches alles Kupfer enthält, zu elektrolysieren, und den Nd. von Silberoxalat in Cyankaliumlag. aufzunehmen und gleichfalls zu elektrolysieren. Da aber Silberoxalat nicht ganz unl. ist, geht immer etwas davon in das Filtrat und wird mit dem Kupfer niedergeschlagen. Besser gelingt die Trennung der Metalle durch Elektrolyse einer Leg. der Doppelcyanide in überschüssigem Cyankalium. Um die für die vollständige Ausscheidung des Silbers auf diesem Wege erforderliche Zeit abzukürzen, ist es zweckmäßig, die Leg. zu erwärmen. Es wurde eine Leg., die 0,1 g Ag, 0,1140 g Cu und 1,8 g Cyankalium in 200 ccm W. enthielt, auf 65° erwärmt u. drei Stunden durch einen Strom von 0,07 Ampère elektrolysiert; es schied sich das gesamte Silber ohne Beimengung von Kupfer ab. Auch zur Trennung des Quecksilbers vom Kupfer empfiehlt sich Erwärmung des Elektrolyten wegen der Zeitersparnis. Es wurde aus 200 ccm einer Leg., die 0,2167 g Hg, 0,2156 g Cu u. 2 g CNK enthielt, in $3\frac{1}{2}$ Stdn. bei 65° durch einen Strom von 0,08 Amp. das gesamte Hg ohne Cu-Beimengung ausgeschieden. — Obgleich sowohl Silber wie Kadmium aus kalten Cyankalilsgg. fallen, gelingt es doch, durch Erwärmung des Elektrolyten das Silber vom Kadmium frei niederzuschlagen; die Leg. enthielt 200 ccm W., 0,1 g Ag, 0,1 g Cd und 3 g CNK, wurde auf 65° erwärmt u. bei einem Abstand der Pole von 2 Zoll durch einen Strom von 0,04 Amp. $3\frac{1}{2}$ Stdn. elektrolysiert. (J. Amer. Chem. Soc. 16. 420—25. Juni. Univ. of Pennsylvania.)

BODLÄNDER.

Thomas S. Gladding, Über die Bestimmung von Schwefel in Pyriten. Verss. VI. 2.

über die Fehlerquellen bei der Fällung von Schwefelsäure durch Chlorbarium wurden mit Kaliumsulfatlagg. bekannten Gehaltes angestellt. Ggw. von HNO_3 und Nitraten vermehrt den Nd. durch Mitfällung von Bariumnitrat. Enthält die Lsg. Eisenchlorid, so fällt ein Teil der Schwefelsäure mit dem Bariumsulfat als Eisensulfat, und man erhält dadurch zu niedrige Resultate. Fällt man nach dem Vorschlage von LUNGE das Eisen durch HNO_3 vor der Bariumsulfatfällung, so enthält der Eisenhydroxydniederschlag geringe Mengen von Schwefelsäure, die sich durch Auswaschen nicht entfernen lassen. Die zuverlässigsten Resultate werden gewonnen, wenn man durch NH_3 das Eisenhydroxyd fällt, das Filtrat schwach ansäuert, die Schwefelsäure durch Chlorbarium fällt, den Nd. von Eisenhydroxyd in HCl l., in der Lsg. den Rest der Schwefelsäure durch Chlorbarium fällt und beide Ndd. von Bariumsulfat vereinigt. Zum Aufschließen von Pyrit verwendet man am besten eine Lsg. von Brom mit Bromkalium in W. u. 10 ccm HNO_3 ; die HNO_3 zerstört man nach der Aufschließung durch Eindampfen mit HCl . (New-York. Section [9/3.*]; J. Amer. Chem. Soc. 16. 398—404. Juni.)

BODLÄNDER.

Martin Krüger, *Über die Bestimmung des Stickstoffes in Nitraten, Nitro- und Nitrosoverbindungen auf nassem Wege*. Als Reduktionsmittel benutzt Vf. eine stark salzsaure Lsg. von SnCl_2 , welche im Liter 150 g Sn enthält, ferner metallischen, am besten aus SnCl_2 -Lsgg. durch Zn hergestellten Sn-Schwamm. Die auf diese Weise erhaltenen Amidoverbb. werden nach dem Verf. Vfs. (94. I. 841) unter Zusatz von $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ mit konz. H_2SO_4 nach KJELDAHL oxydiert. — Ausführung: 0,2—0,3 g Substanz werden im Rundkolben mit 20 ccm W. oder 20 ccm A., darauf mit 10 ccm SnCl_2 -Lsg. u. 1,5 g Sn-Schwamm versetzt, bis zur völligen Entfärbung des Gemisches und bis zur Lsg. des Sn erwärmt, alsdann erkalten gelassen (und event. nach Verjagen des A.) mit 20 ccm H_2SO_4 versetzt, bis zum Entweichen reichlicher H_2SO_4 -Dämpfe eingekocht und nach dem Erkalten mit etwas mehr als der berechneten Menge $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ oxydiert. — Bei mit Wasserdämpfen in saurer Lsg. flüchtigen Verbb. erwärmt man die alkoh., mit SnCl_2 und Sn versetzte Lsg. zunächst auf dem Wasserbade und verjagt erst nach vollständiger Reduktion den A. über freiem Feuer, oder man erwärmt solche Verbb. allein mit SnCl_2 -Lsg. im geschlossenen Rohr, das in das sd. Wasserbad eingestellt wird. Bei mineralischen Nitraten ist die Oxydation mit $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ überflüssig. — Beleganalysen von Nitro-, Nitrosoverbb. und KNO_3 weisen gute Resultate auf. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 1633—35. 9/7. Berlin. Chem. Abt. d. physiol. Inst. d. Univ.)

HEFELMANN.

S. W. Johnson, *Die Bestimmung der Phosphorsäure*. Bei der Citratmethode erhält man nur unter bestimmten Bedingungen richtige Resultate, und zwar dann, wenn die Verunreinigungen, die mit dem Magnesiumammoniumphosphat niedergeschlagen werden, sich durch die Phosphorsäure kompensieren, welche im Filtrat bleibt. Bedingungen, unter denen ein Calciumphosphat richtige Resultate liefert, führen bei einem Eisen- oder Aluminiumphosphat zu falschen Ergebnissen. Bei der Molybdatmethode erhält man zuverlässige Resultate nur dann, wenn man nach der Vorschrift von SONNENSCHN 6 Stunden bei 40—50° digeriert. Bei 65° erhält man in Ggw. von Ferri-, Aluminium- oder Manganverbb. zu hohe, und in Ggw. eines großen Überschusses von HNO_3 zu niedrige Zahlen, wenn man nicht das Filtrat vom gelben Nd. von neuem mit Molybdatlagg. versetzt und nochmals digeriert, bis kein Nd. mehr entsteht. (J. Amer. Chem. Soc. 16. 462—65. Juli.)

BODLÄNDER.

William C. Day und A. P. Bryant, *Notiz über Pemberton's Methode der Phosphorsäurebestimmung im Vergleich mit den officiellen Methoden*. Die von PEMBERTON (94. I. 105. 927.) angegebene Methode der acidimetrischen Bestimmung des gelben Molybdatniederschlags ergab in Analysen von vier Proben eines Floridaphosphates eine ausgezeichnete Übereinstimmung mit den Resultaten der in den Vereinigten

Staaten offiziellen Methode. Nachdem das Phosphat in Lsg. gebracht ist, erfordert eine vollständige Bestimmung nach PEMBERTON nur 30–40 Minuten; die Kieselsäure braucht nicht abfiltriert zu werden. (Chem. Section of Franklin Inst. [20/2.*]; Chem. News. 70. 3. 6/7.) BODLÄNDER.

N. Robinson, *Einige Fehlerquellen in unseren Methoden der Kalibestimmung in Düngemitteln und deutschen Kalisalzen*. Allen Methoden der Kalibestimmung ist der Fehler gemeinsam, daß die Ndd. Kali mitreißen, welches durch Auswaschen nicht entfernt werden kann. Aus dem durch NH_3 und Ammoniumoxalat hervorgerufenen Nd. schied der Vf. durch Auflösen, Füllen und Filtrieren eine 0,0010–0,0084 g Kaliumplatinchlorid entsprechende Menge Kali ab, bei einem Gesamtgewicht des ausgewogenen Kaliumplatinchlorides von 0,2–0,5 g. Bei der in Amerika offiziellen Methode LINDO-GLADDING kommen als besondere Fehlerquellen hinzu die Auflösung von Kaliumplatinchlorid beim Auswaschen mit A. (0,0021–0,0042 g), sowie die Auflösung desselben durch die Chlorammoniumlg. (0,0018–0,0061 g). Ausserdem findet eine teilweise Umsetzung des Kaliumplatinchlorides mit dem zur Reinigung des Nds. angewandten Chlorammoniums unter Bildung von Ammoniumplatinchlorid und Chlorkalium statt. Bei der zweiten in den Vereinigten Staaten zugelassenen Methode, sowie bei der Stäfsfurter Methode bildet eine fernere Fehlerquelle das Mitreißen von Kali durch den bei Umsetzung der Sulfate erzeugten Bariumsulfatnd.; das aus diesem wiedergewonnene Kali entsprach 0,0044–0,0063 g, K_2PtCl_6 bei einer Gesamtauswaage des letzteren von 0,2072–0,4896 g. — Trotzdem rät der Vf. zur Zeit noch nicht zu einer Abänderung der offiziellen Methoden. (J. Amer. Chem. Soc. 16. 364 bis 372. Juni; The Worlds Congress of Chemists. Chicago 22/8. 93.) BODLÄNDER.

Thomas B. Stillman, *Die chemische und physikalische Untersuchung von Portlandement*. Die Litteraturzusammenstellung (94. I. 1016.) wird abgeschlossen. (Journ. Amer. Chem. Soc. 16. 374–85. Juni. Stevens Inst. of Technology.) BODLÄNDER.

F. P. Venable, *Prüfung der Chloride des Zirkoniums*. Wenn das aus HCl umkrystallisierte Zirkoniumchlorid (Vgl. 92. I. 149.) mit W. gewaschen und über Chlorcalcium oder Ätznatron getrocknet wurde, erhielt man nur basische Chloride von komplizierter Zus. Reines wasserfreies Zirkoniumtetrachlorid wurde durch Trocknung über konz. H_2SO_4 im Vakuum oder besser durch Erhitzung auf 100° in einem HCl-Strome gewonnen. Das Chlorid giebt 52,63–52,78% ZrO_2 und soll für die Atomgewichtsbestimmung des Zirkons Verwendung finden. — Zur Trennung des Zirkons von Silicium ist völlige Trocknung unnötig und unvorteilhaft, weil dabei auch ein Teil des Zirkonchlorides unl. wird. Es ist besser, die Hauptmenge der Kieselsäure durch Erwärmung unl. zu machen, abzufiltrieren, das Zirkonchlorid durch Glühen in ZrO_2 überzuführen und die beigemengte Kieselsäure durch Flußsäure zu entfernen. — Löst man Zirkonhydroxyd in verdünnter HCl, so erhält man ein unl. Pulver der Zus. ZrOCl_2 . Zur Trennung des Eisens von Zirkon wird Zirkoniumhydroxyd am besten durch SO_2 gefällt. (Vgl. nachst. Ref.) (J. Amer. Chem. Soc. 16. 469–75. Univ. of North-Carolina.) BODLÄNDER.

Charles Baskerville, *Abscheidung des Zirkoniums mit Hilfe von schwefliger Säure*. Der Vf. wollte das Zirkonhydroxyd, ebenso wie das Titanhydroxyd durch Behandlung der Lsgg. desselben in H_2SO_4 mit SO_2 abscheiden, fand aber, daß, so lange die Lsg. sauer ist, kein Zirkonhydroxyd fällt und aus nahezu neutraler Lsg. nur bei großer Verdünnung, unvollkommen und schlecht filtrierbar. Sehr befriedigend ist dagegen die Abscheidung des Zirkoniumhydroxydes aus einer nahezu neutralen Lsg. des Chlorides; die Fällung erfolgt augenblicklich, und der Nd., der alles Zirkon enthält, läßt sich leicht filtrieren. Hat man eine Lsg. des Sulfats, so muß man aus ihr das Zirkonhydroxyd durch NH_3 fällen, den Nd. in HCl lösen, nahezu mit NH_3

neutralisieren und durch SO_2 fällen. Die Abscheidung des Zirkonhydroxydes durch SO_2 gestattet eine gute Trennung des Zirkons vom Eisen. (J. Amer. Chem. Soc. 18. 475—76 Juli. Univ. of North-Carolina.)
BODLÄNDER.

F. W. Schmidt, *Über die quantitative Bestimmung des Nickels mittels ammoniakalischem Quecksilbercyanid*. Ähnlich anderen Sulfiden wird NiS mittels ammoniakal. $\text{Hg}(\text{CN})_2$ leicht und vollständig in die O-Verb. übergeführt. Zur Abscheidung des NiS übersättigt Vf. die mit viel NH_4NO_3 versetzte $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ -Lsg. ganz schwach mit NH_3 , bis die Fl. eine schwach bläuliche Färbung annimmt, und fügt dann zu der über freiem Feuer zum Sd. erhitzten Lsg. überschüssiges H_2S -Wasser. Nach kurzem Aufkochen wird alles Ni in Form von voluminösem, leicht filtrierbarem NiS gefällt, das sd. h. filtriert und ununterbrochen mit NH_4NO_3 -haltigem H_2S -Wasser ausgewaschen wird. Das Eindampfen des NiS mit ammoniakal. $\text{Hg}(\text{CN})_2$, geschieht auf einer Eisenplatte, das Verglühen über kleiner freier Flamme.

NH_4NO_3 und andere Neutralsalze scheiden aus Lsgg. kolloidaler Sulfide letztere aus. So werden aus Sulfosalzlgg. durch Neutralsalze viele Sulfide ausgeschieden, z. B. das ammoncarbonatlösliche weisse Zinnsulfid. — Schließelich erwähnt Vf., daß mittels ammoniakal. $\text{Hg}(\text{CN})_2$ Kupferkies leicht derart zers. wird, daß sich derselbe in h. HCl völlig löst. Die Aufschließung von Kupferkies gelingt übrigens eben so gut durch einfaches Abrösten des feingepulverten Minerals. Beim Rösten hinterbleibt ein Rückstand von CuO u. Fe_2O_3 , der sich in h. konz. HCl leicht löst. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 1624—27. 9/7. [Juni.] Bern.)
HEFELMANN.

Charles Baskerville, *Trennung des Titans vom Eisen*. Die Abscheidung der Titansäure aus einer nahezu neutralen Lsg. durch Schwefeldioxyd erfolgt besser, wenn Titan und Eisen als Chloride in Lsg. sind, als aus der Lsg. der Sulfate. Der Nd. ist sofort von Eisen frei u. läßt sich sehr leicht filtrieren. (Journal of the American Chemical Society. 18. 427—28. Juni. Univ. of North-Carolina.)
BODLÄNDER.

Peter Borisow, *Die Bestimmung des Cystins im Harn*. Vor einiger Zeit hat BRENZINGER gezeigt (92. II. 161), daß das salzsaure Cystein mit Quecksilberchlorid in wss. Lsg. eine fast unl. krystallinische Verbindung giebt, in der 3 Mol. HgCl_2 mit 2 Mol. Cystein unter Abspaltung freier HCl zusammengetreten sind. BRENZINGER schreibt die Formel $2(\text{C}_3\text{H}_7\text{NSO}_3)_2 \cdot 3\text{HgCl}_2$, bemerkt aber, daß die Verb. beim Auswaschen mit W. wie beim Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure HCl verliert. Die geringe Löslichkeit dieser Substanz in Wasser, und der Umstand, daß sie aus schwach salzsaurer Lsg. ebenso vollständig wie aus der säurefreien Lsg. ausgefällt wird, sprachen dafür, daß sie für die Abscheidung des im Cystinharn gelösten Cystins verwertet werden können. Auf BAUMANN's Veranlassung hat Vf. diese Frage geprüft, ist aber zu keinem ganz befriedigenden Ergebnis gekommen. Namentlich stieß man bei Unters. des Harns auf große Schwierigkeiten. Erstens war es schwer, das Cystin vollständig in den Nd. zu bringen, u. zweitens enthielt der HgCl_2 -Nd. immer noch andere Bestandteile, von denen das Cystin, bez. Cystein schwer getrennt werden konnte. Für gewisse Fälle mag sich indes das Verf., das Vf. beschreibt, als brauchbar erweisen. (Z. physiol. Chem. 19. 511—20. 23/6. Freiburg i. B. Laboratorium von BAUMANN.)
SACHSSE.

Albert Munsche, *Die Bestimmung der Stärke durch alkoholische Gärung* (Schluß von S. 220). In einer zweiten Versuchsreihe wurden folgende Bedingungen gewählt. 18 g Stärke (= 14 g reine trockene Stärke) + 100 ccm Malzauszug (Grünmalzauszug 1 : 4 oder Luftmalzauszug 1 : 4) wurden bei 49—51° R. vermaischet und die Maische mit 7,5 g Hefe Rasse II. bei 26—27° R. 60 Stunden lang vergoren. Unter Berücksichtigung der aus dem Malzauszug stammenden CO_2 - und A.-Mengen, sowie unter Berücksichtigung der in der Gärflüssigkeit gelöst bleibenden Mengen CO_2 , ergab sich,

daß 100 g trockene, reine Stärke im Mittel 51,29 g CO₂ und 53,43 g A. liefern. Die Hauptprodd. der Gärung treten unter den angeführten Versuchsbedingungen in konstanten Verhältnissen auf, entsprechend den Angaben PASTEUR's und JODLBAUER's. Stets erhielt Vf. jedoch etwas niedrigere Werte, als PASTEUR und JODLBAUER. Als Ursache dieser Differenzen ergab sich die Anwesenheit einer gummiartigen Substanz im wss. Cerealienauszug, welche LINTNER und DÜLL als *Galaktozytan* auffassen und die durch Säuren in Galaktose und Xylose gespalten wird. Die Gerstenmalzdiastase vermag Stärke so vollkommen umzuwandeln, daß bei absolut reiner Gärführung mittels Hefe Rasse II. unter Mitwirkung der Malzdiastase die reduzierenden vergärbaren Stärkeumwandlungsprodd. bis auf die letzte Spur in 60-stünd. Gärzeit vergoren werden. — Das bisher angewendete Verf. der Stärkebestimmung nach der Inversionsmethode ergab nur in solchen Materialien, bei denen nur stärkemehlhaltige Stoffe gelöst werden, richtige Resultate. Da nun aber außerdem bei Cerealien etc. auch gummiartige Stoffe durch den erhöhten Druck oder die Diastase l. gemacht wurden u. beim nachherigen Invertieren, entspr. ihrem Reduktionsvermögen, bei der Zuckerbestimmung mit bestimmt wurden, so mußte dieses Verf. zu hohe Resultate liefern. Das neue Verf. Vfs. erscheint daher bei weitem zuverlässiger für die Wertbestimmung von Cerealien, Kartoffeln, Kleie, Biertrebern etc., d. h. zur Stärkewertbestimmung von Materialien für Brauerei u. Brennerei. (Wchschr. Brauerei 11. 821—24. Berlin N. Vereins-Lab. f. Brauerei.)

HEFELMANN.

R. Moscheles, Qualitative Untersuchung von Harnsteinen. Es ist möglich, daß ein Harnstein Urate, Phosphate und Oxalate zugleich enthält. Mitunter kommen Harnsteine vor, die aus zwei Schichten bestehen, von denen die eine heller gefärbte als Hauptbestandteil Calciumphosphat, die andere gelblichrot gefärbte Ammoniumurat oder freie Harnsäure enthält. In letzterem Falle spaltet man den Harnstein sorgfältig und untersucht jede Schicht gesondert. Bei der qualitativen Unters. hat man in bekannter Weise zunächst auf Carbonate zu prüfen; ein anderer Teil wird auf dem Platinbleche verascht, wobei ein größerer Rückstand meist auf Calciumphosphat hinweist. Zur Trennung der drei Bestandteile ist das Lösen mittels kochender Sodalg. desjenigen mittels Salzsäure vorzuziehen. Die Trennung der Harnsäure von den beiden anderen Säuren vollbringt man mit verdünnter Salzsäure. Der Nachweis der Säuren geschieht alsdann in bekannter Weise. (Centr.-Bl. innere Med. 15. 617—18. 7/7.)

PROSKAUER.

F. Filsinger, Zur Untersuchung des Leinöls. Leinöl wird hauptsächlich durch Harzöl verfälscht; die Verfälschung läßt sich, wie schon AIGNAN (90. II. 127) angab, am besten durch das Drehungsvermögen konstatieren, da Leinöl inaktiv ist, Harzöl Rechtsdrehung ausübt. (Chem.-Zt. 18. 1005—6. 4/7.)

BODLÄNDER.

Alfred C. Chapman und J. F. Rolfe, Über einige analytische Konstanten des Robbenöls. Die Farbe variierte in 6 echten Proben von hellgelb bis dunkelbraun, D¹⁸. 0,9226—0,9263, unl. Fettsäuren 92,8—94,2%, F. der Fettsäuren 22,0—23,0°, Jodabsorption 129,5—141,0°, Bromabsorption 69,6—80,0°, Gesamtsäurezahl (von 100 Teilen Öl für die Verseifung verbrauchte Teile Ätzkali) 19,04—19,6, Verseifungsäquivalent 286—294,6, freie Fettsäuren (als Oelsäure) 0,98—19,95, REICHERT'sche Zahl 0,07—0,22. Für ein „geblasenes“ Robbenöl waren die Zahlen resp. 0,9815, 73,4, 23,0°, 78,2, 55,5, 22,1, 253,8, 16,5, 0,45. Die Jodzahl wurde durch HÜBL's Reagens, die Bromzahl nach dem Vorschlage von MILLS und SNODGRASS (1883) festgestellt. (Chem.-News. 70. 1—2. 6/7.)

BODLÄNDER.

Parker C. Mac Ilhiney, Gantters Methode zur Bestimmung der Jodzahl von Fetten. GANTTER hat (93. I. 804. 805) allerdings nachgewiesen, daß die Menge des bei der Bestimmung der HÜBL'schen Zahl angewandten Quecksilberchlorids die Zahlen

beeinflusst, er hat aber nicht nachgewiesen, daß man das Mercurichlorid entbehren kann, wenn man durch Jod die ungesättigten Verbb. in gesättigte überführen will. Behandelt man eine Oleinsäure in Lsgg. in A, CS₂, und Kohlenstofftetrachlorid mit Jod ohne Ggw. von Sublimat, so erhält man Jodzahlen, die von 24,1—52,7 schwanken, während die HÜBL'sche Zahl 80,0 ist. Die nach GANTTERS Verfahren mit Anwendung von Kohlenstofftetrachlorid erhaltene Zahl war 24,1 in einer und 27,6 in einer zweiten Probe; die Zahlen sind jedenfalls mit den nach einer anderen Methode erhaltenen nicht vergleichbar. (J. Amer. Chem. Soc. 16. 372—374. Juni. Columbia College.)

BODLÄNDER.

Parker C. Mac Ihiney, *Eine Methode zur Bestimmung der Köttstorfer'schen Zahl von dunkel gefärbten Substanzen*. Man verseift 2 g der Substanz mit einem Überschuss alkoh. Kalilsg. in einem Erlenmeyerkolben, verjagt den A., nimmt die Seife mit 250 ccm 93%igem A. unter Erwärmung auf, leitet eine Stunde lang Kohlensäure durch die Fl., bis alles freie Alkali als Karbonat und Dikarbonat gefüllt ist, filtriert, destilliert den A. ab und setzt eine Lsg. von 10 g Chlorammonium in 100 ccm W. zu. Seifenlsg. zers. Chlorammonium unter Entbindung der äquivalenten Menge NH₃. Das NH₃ wird abdestilliert, in gemessener HCl aufgefangen und der Überschuss an letzterer wird zurückgemessen. Die durch das Ammoniak neutralisierte Säure ist dem bei der Verseifung des Öles verbrauchten Alkali äquivalent. Da 100 ccm 93%igen A. so viel Alkalidikarbonat lösen, als 0,34 ccm Normalsäure entsprechen, muß ein entsprechender Abzug bei der Berechnung gemacht werden. (J. Amer. Chem. Soc. 16. 408—10. Juni. Columbia College.)

BODLÄNDER.

Parker C. Mac Ihiney, *Die quantitative Trennung des Harzöls von Mineralölen*. Das Harzöl wird als unverseifbarer Rückstand gewöhnlich zusammen mit dem Mineralöl bestimmt. Zur Trennung beider Öle kann das Verhalten gegen HNO₃ dienen, die mit Harzöl erhitzt, damit heftig reagiert, Mineralöle nicht angreift. Man erhitzt in einem Kolben von 700 ccm 50 ccm HNO₃, D. 1,2, entfernt die Flamme, und giebt 5 g des zu untersuchenden Öles hinzu. Man erwärmt unter häufigem Schütteln auf dem Wasserbade 15—20 Minuten, giebt 400 ccm k. W. hinzu, läßt erkalten, schüttelt mit 50 ccm PAe., trennt die Schichten im Scheidetrichter, schüttelt nochmals mit PAe. und trennt die Schichten. Der PAe. nimmt nur das Mineralöl auf und läßt das zu einer harzigen Masse veränderte Harzöl ungelöst. Durch Verdampfung des PAe. erhält man 90% des vorhandenen Mineralöles wieder und kann daraus die ursprünglich vorhandene Menge berechnen. (J. Amer. Chem. Soc. 16. 385—88. Juni. Columbia College.)

BODLÄNDER.

Karl Schwickerath, *Zur Wertbestimmung von Drogen*. An Stelle des Ä. zur Extraktion der Alkaloide hat Vf. vor kurzem eine Mischung von PAe. und Chlf. im Verhältnis 2:1 vorgeschlagen. Diese wenig kostspielige Mischung liefert reines Alkaloid. — Allgemeiner Gang der Analyse. Zunächst wird die Droge mit einer genügenden Menge W. durchfeuchtet, hierauf eine bestimmte Menge PAe.-Chlf.-Mischung und NH₃ zugegeben u. diese Mischung für einige Stunden kräftig durchgeschüttelt. Die Alkaloide werden vom PAe.-Chlf. gelöst; man filtriert einen bestimmten Teil dieser Lsg. durch Baumwolle ab in eine Glasschale, in welche man 10 ccm verd. Säure gegeben hat u. verdunstet hierauf PAe.-Chlf. bei mäßiger Wärme mit Hilfe eines Luftstromes. Chlorophyll, Harz, Wachs etc. werden hierbei auf der Oberfläche der sauren Lsg. abgeschieden. Man filtriert die saure Lsg. entweder in den Perforator von VAN LEDDEN-HULSEBOSCH oder in einen Scheidetrichter, wäscht mit wenig k. W. nach, macht alkal. und extrahiert mit PAe.-Chlf. Scheiden sich gegen Ende der Perforation (z. B. bei Chinaalkaloiden, Hydrastin etc.) kryst. Alkaloide im Perforator aus, so fügt man von neuem HCl bis zur sauren Rk. hinzu, rührt mit

dem Trichterrohr um, bis alles Alkaloid gel. ist, fällt mit Alkali die Alkaloide wieder aus u. perforiert aufs neue. — Die Arbeit Vfs. ist durch ein außerordentlich reiches Analysenmaterial ergänzt, das als ein wertvoller Beitrag zur Kenntnis galenischer Präparate zu erachten ist. (Pharm. Rundschau 12. 136—39. Sep. v. Vf.) HEFELM.

Carl Otto Weber, *Zur Analyse der Kautschukwaren.* (Chem.-Ztg. 18. 1003—5. 1040—41. 1064—69. — C. 94. II. 123.) BODLÄNDER.

Patente.

W. H. Claus und A. Bée, Droylsden, Manchester, *Die Fabrikation eines blauen schwefelhaltigen Farbstoffes.* Methylenblau wird nach diesem Patent auf folgende Weise bereitet. Man führt etwa 18 kg Dimethylanilin in das Nitrosoderivat über und filtriert die erhaltenen 26 kg p-Nitrosodimethylanilinchlorhydrat ab. Das Prod. l. man in 150 l h. W. u. 120 kg Essigsäure (12° Tw.) und erhitzt auf 75° C. Hierzu fügt man eine Leg. von 75 kg Natriumthiosulfat in 350 l W. Wenn die gelbe Farbe der Fl. verschwunden ist, erhöht man die Temperatur auf 80° C. und fügt 12 kg Zinkchlorid (102° Tw.), 15 kg Dimethylanilin und 17 kg HCl (28° Tw.) hinzu. Unmittelbar darauf läßt man eine Leg. von 25 kg Natriumdichromat und 5 kg H₂SO₄ in 250 l W. zufließen, erhöht die Temperatur auf 90° C. u. rührt das Ganze während der etwa 3 Minuten dauernden Oxydation gut um. Der sofort sich ausscheidende Farbstoff wird abfiltriert und durch Auflösung in W. und Fällung mit Salz gereinigt. (EP. 8221. 24/4. 93.; J. Soc. Chem. Ind. 13. 384.) BODL.

S. Pitt, Sutton, Surrey, *Verbesserung in der Darstellung von antiseptischen Mitteln.* Die gewöhnlichen Antiseptica haben nach Ansicht des Vfs. den Nachteil, in verd. wss. Leg. Eiweiß zu koagulieren und dadurch an Wirksamkeit einzubüßen. Der Vf. schlägt vor, die antiseptisch wirkenden Phenole oder organischen und anorganischen Silbersalze in Legg. einer der folgenden organischen Basen aufzulösen. Äthylendiamin und seine Alkylderivate, die aus Mono-, Di- und Epichlorhydrin mit Ammoniak darstellbaren Basen und Piperazin. Diese Basen sollen weder ätzend, noch giftig wirken und das Antisepticum in eine Eiweiß nicht koagulierende Leg. überführen. (EP. 8429. 26/4. 93.; J. Soc. Chem. Ind. 13. 414.) BODL.

H. R. Browne, Roselea, Lancaster, u. M. Guthrie, Liverpool, *Verbesserungen in der Fabrikation von Krallsoda.* Elektrolytisch gewonnene Natronlauge rührt man mehrere Stunden mit so viel von dem durch den Ammoniaksodaprozess gewonnenen Gemisch von Natriumcarbonat u. -dicarbonat, daß das gesamte Natrium in Carbonat übergeführt wird, und die Leg. 26%, davon enthält. Man setzt etwa 2% Natriumsulfat und so viel Chlorkalk hinzu, daß alle färbenden Substanzen zerstört werden, und läßt dann das Hydrat mit 10 Mol. W. krystallisieren. (EP. 8907. 3/5. 93.; J. Soc. Chem. Ind. 13. 394.) BODL.

F. Hurter, Widnes, Lancaster, und J. Omholt, Christiania, Norwegen, *Verbesserungen in der Fabrikation von Soda und von Monocalciumphosphat.* Die bei der Darst. von Soda aus Natriumsulfat nach dem Ammoniaksodaprozess erhaltene Leg. von Ammoniumsulfat dampft man zur Trockne und mischt das trockene Salz mit natürlichem Tricalciumphosphat, wobei ein gewisser Überschuss des Phosphats über den durch die Gleichung:



ausgedrückten Betrag angewandt wird. Man erhitzt das Gemisch in einer gußeisernen horizontalen Retorte durch äußeres Feuer auf 550—650° F., während ein Strom überhitzten Dampfes die Retorte durchstreicht. Das entwickelte NH₃ leitet man zuerst durch Kühlgefäße, in denen sich eine verd. Leg. von Ammoniumsulfat sammelt, die zur Auflösung neuer Mengen Natriumsulfat für den Ammoniaksodaprozess Verwendung findet, und darauf in Gefäße, in denen es von frischer Natriumsulfatleg. für den

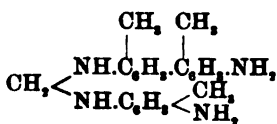
Ammoniaksoodaprozess absorbiert wird. Den Retorteninhalt lässt man im Dampfstrom auf etwa 220° F. abkühlen, wobei das Monocalciumphosphat W., welches es bei der höheren Temperatur verloren haben sollte, wieder aufnimmt. Die aus Monocalciumphosphat, Calciumphosphat, wenig Ammoniumsulfat und etwas unverändertem Tricalciumphosphat bestehende Masse wird, eventuell nach Zusatz von 10–15%, H₂SO₄, D. 1,60, als Dünger verwendet. (EP. 7107. 6/4. 93.; J. Soc. Chem. Ind. 13. 394.) BODL.

J. Brook u. F. Hurter, Widnes, Lancaster, *Verbesserungen in der Fabrikation von Natrium- oder Kaliumpermanganat aus Natrium- oder Kaliummanganat*. Die Vff. haben gefunden, dass feste Manganate sich durch CO₂-Gas schwierig in Permanganate verwandeln lassen, dass aber durch Ggw. einer kleinen Menge von flüssigem oder dampfförmigem W. die Umwandlung wesentlich erleichtert wird. Man besprengt daher das gepulverte Manganat mit etwa 20% W. unter beständigem Umschaukeln, bringt es dann in einen rotierenden, mit Rührwerk versehenen Cylinder und leitet CO₂-Gas hinzu, welches unter Wärmeentwicklung u. Bildung von festem Permanganat absorbiert wird. Man kann auch, anstatt das Manganat vorher zu befeuchten, einen mit Dampf oder einem Wasserspray beladenen CO₂-Strom in den rotierenden Cylinder leiten. (EP. 7512. 12/4. 93.; J. Soc. Chem. Ind. 13. 394.)

A. Macdonald, London, *Verbesserungen in der Behandlung von Bleiglanz, behufs Überführung in Blei, Bleisulfat und Bleioxyd*. Der Bleiglanz wird in einem Konverter geschmolzen, u. Luft oder Sauerstoff wird durchgeleitet, wodurch ein Teil des Bleies als Bleisulfatrauch verjagt wird und besonders aufgefangen werden kann, während der Rest in metallischem Zustande zurückbleibt. Noch besser ist es, zuerst den Konverter mit geschmolzenem Blei zu beschicken und dieses durch Einblasen von Luft in Glätte zu verwandeln, die leichter mit dem Bleiglanz reagiert. (EP. 2883. 9/2. 93.; J. Soc. Chem. Ind. 13. 401.) BODL.

A. B. Hay u. J. M. Park, Glasgow, *Verbesserungen im Färben von baumwollenen Geweben und Garnen*. Um graue Farben zu erhalten, imprägniert man die Baumwolle mit einer Lag. von Chromalaun und Manganacetat, für Braun und Olivfarben mit Manganacetat und Eisenacetat. Man trocknet teilweise und zieht bei 150° F. durch eine verd. Lag. eines Alkalihypochlorits, wodurch das Gemisch der Oxyde gefällt wird. Die erhaltenen Farben sollen beständig sein. (EP. 7919. 19/4. 93.; J. Soc. Chem. Ind. 13. 391.) BODL.

W. G. Thompson und J. Moore, Middleton, Lancashire, *Verbesserungen in der Darstellung einer Diamidobase und von daraus gebildeten Tetrazofarbstoffen*. Durch mehrstündige Erhitzung einer alkoh. Lag. von Toluidin, Formaldehyd und dem bas. Chlorhydrat von m-Toluyldiamin auf dem Wasserbade enthielt man das höhere Homologe eines früher patentierten Produktes; die Schmelze wird mit heisser, verd. HCl behandelt, die Lag. wird filtriert, u. die neue Base wird durch NH₃ als braunes Pulver gefällt. Die Vff. schreiben ihr die Formel zu:



Auf 100° erhitzt, wird die Base zähflüssig. Sie ist nicht sehr löslich in A., das Chlorhydrat und das Sulfat sind ll. in W. Die Base lässt sich leicht in die Tetrazoverbindung umwandeln, und aus dieser lassen sich durch Kombination mit 2 Molekülen Naphtionsäure oder 2:3'-Naphtylaminsulfosäure

Farbstoffe herstellen, die ungebeizte Baumwolle rot färben. Beide Farbstoffe lösen sich in konz. H₂SO₄ mit blauer Farbe. (EP. 2232. 1/2. 94.; J. Soc. Chem. Ind. 13. 384.) BODL.

Read, Holliday and Sons u. H. Bindschadler, Huddersfield, *Verbesserungen in der Darstellung einer Indigoküpe beim Färben mit Indigo*. Anstatt Natriumhyposulfid und so viel Kalk zum gemahlene Indigo zu setzen, als zur Auflösung des Indigoweiss erforderlich ist, setzen die Vff. Ätzalkalien zu, und zwar in solcher Menge, dass außer dem Indigoweiss auch das von der Reduktion des Disulfits durch Zink stammende Zinkhydroxyd aufgelöst wird; man erhält dadurch eine günstiger wirkende klare Küpe. (EP. 7487. 12/4. 93.; J. Soc. Chem. Ind. 13. 390.) BODL.

Schluss der Redaktion: den 24. Juli 1894.

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg, Hohe Bleichen 34.

Zum Abonnement empfohlen:

Zeitschrift
für
Anorganische Chemie.

Unter Mitwirkung von

M. Berthelot-Paris, C. W. Blomstrand-Lund, B. Brauner-Prag, F. W. Clarke-Washington, A. Classen-Aachen, P. T. Cleve-Uppsala, J. P. Cooke-Cambridge Mass., A. Cossa-Turin, W. Crookes-London, A. Ditte-Paris, C. Friedheim-Berlin, W. Gibbs-Newport, W. Hempel-Dresden, S. M. Jörgensen-Kopenhagen, K. Kraut-Hannover, G. Lunge-Zürich, J. W. Mallet-Virginia, D. Mendeleeff-St. Petersburg, V. Meyer-Heidelberg, L. Mond-London, L. F. Nilson-Stockholm, A. Piccini-Florenz, H. E. Roscoe-London, K. Seubert-Tübingen, W. Spring-Lüttich, T. E. Thorpe-London, Cl. Winkler-Freiburg und anderen Fachgenossen

herausgegeben von

Gerhard Krüss

in München.

Erscheint in zwanglosen Heften, die zu Bänden von etwa 30 Bogen zusammengefasst werden. Ein Band kostet *M* 12.—.

Probehefte unentgeltlich und portofrei. Ein vollständiger Band zur Ansicht zu Diensten.

Soeben erschien Heft 1 und 2 des VII. Bandes mit folgendem Inhalt:

Originalabhandlungen.

	Seite
Bohuslav Brauner, Fluoplumbate und freies Fluor	1
F. A. Gooch u. D. Albert Kreider, Nachweis von überchlorsauren Alkalien bei Gegenwart von Chloriden, Chloraten und Nitraten	18
F. A. Gooch u. D. Albert Kreider, Darstellung von Chlor für Laboratoriumszwecke	17
S. L. Penfield, Über einige Methoden zur Bestimmung des Wassergehaltes	22
S. P. L. Sörensen, Kritische Präparatenstudien	33
Edgar F. Smith und Jos. G. Hibbs, Über die Einwirkung von Salzsäuregas auf vanadinsaures Natron	41
Robert H. Bradbury, Über die Reaktion zwischen Molybdänsäure und einfach- und zweifach-chromsaurem Kalium	43
Edgar F. Smith und Owen L. Shinn, Über die Einwirkung von Molybdändioxyd auf Silbersalze	47
Em. Schöne, Über das atmosphärische Ozon	49
M. Carey Lea, Über den Prioritätsanspruch von Prof. Spring	50
W. Spring, Erwiderung auf vorhergehende Zeilen von M. Carey Lea	51
Gerhard Krüss u. Edmund Thiele, Über den Lösungszustand des Jod und die wahrscheinliche Ursache der Farbenunterschiede seiner Lösungen	52
Edgar F. Smith und Paul Heyl, Über die Verwendung von Quecksilberoxyd bei der Analyse	82
Hugo Schiff, Phosphorpentachlorid und Wolframtrioxyd	91
Paul Jannasch und James Locke, Über einen fluorfreien Humit	92
Edgar F. Smith u. Philip Maas, Versuche mit den Oxyden von Columbium und Tantal	96

Referate.

Allgemeine und physikalische Chemie	100
Anorganische Chemie	103
Analytische und angewandte Chemie	110
Mineralogische und geologische Chemie	117

Erklärung.

Um Irrtümer vorzubeugen, erkläre ich, daß ich Niemanden autorisiert habe, für **Creolin** Flugblätter noch sonstiges Reklame-Material zu verteilen.

Ich bemerke ferner, daß weder ich, noch meine Compagnie, nie irgend welche Beziehungen zu einer neuerdings aufgetauchten **British Creoline Company** haben, deren Veröffentlichungen größtenteils aus früheren Zirkularen meiner Firma entnommen sind, wie denn auch die in Bezug genommenen Sachverständigen-Gutachten lediglich für das von mir geführte Creolin erteilt worden sind. Solches Verfahren indes muß — um mich gelinde auszudrücken — das Publikum irreführen. — Ich erkläre ferner, daß weder diese neue Company noch überhaupt dritte berechtigt sind in England das Wort **Creolin** zu führen und behalte ich mir alles Weitere vor.

Schließlich erkläre ich, daß im Vertrieb von **Creolin-Pearson** keine Veränderungen stattgefunden haben, noch stattfinden werden. Dieses Präparat kann nach wie vor von allen Grossisten und den bekannten Stellen bezogen werden.

William Pearson, Hamburg.

**Ausstellung Erfurt 1893
grosse goldene Staatsmedaille.**

**Glas-Apparate
und -Instrumente**

für Chemie und Technik.

Fritz Fischer & Röwer,

Stützerbach i. Thür.

[103]

„Universal“-Knet- und Misch-Maschine.

Patent Werner-Pfleiderer.

[93]



Schutzmarke.

Beste Maschine für alle in der chemischen, pharmazeutischen und keramischen Industrie vorkommenden Mischungen, Knetungen, Malazierungen, Incorporierungen, Emulsionen etc.

Ferner Spezialitäten:

**Walzwerke, Pressen, Pillenmaschinen,
Siebmaschinen etc.**

**Werner & Pfleiderer,
Cannstatt — Berlin — Wien — Paris — London.**

Pa. Referenzen. Patente in allen Ländern.

69 nur höchste Auszeichnungen. Chicago 1893: 2 Medaillen, 6 Diplome.

Prospekte gratis und franco. Versuche werden kostenlos vorgenommen.

Central-Blatt.

Vollständiges Repertorium

für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie.

Redaktion: Professor Dr. Rudolf Arendt
in Leipzig-Gohlis, Sidonienstrasse 7, I.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Dr. G. BODLÄNDER in Clausthal i/H. — Dr. E. FROMM in Freiburg i. B. — Dr. HEFELMANN in Dresden. — Prof. Dr. JANECEK in Agram. — Dr. RICH. JOS. MEYER in Berlin. — Dr. F. MUHLERT in Prag. — Prof. Dr. W. NERNST in Göttingen. — Prof. Dr. F. NIES in Hohenheim. — Prof. Dr. R. SACHSSE in Leipzig. — Dr. A. SAUER in Heidelberg. — Dr. V. WACHTER in Nördlingen. — Dr. A. WIHTOL in St. Petersburg.

Verlag von LEOPOLD VOSS in HAMBURG, Hohe Bleichen 34.

⌘ LXV. Jahrgang (IV. Folge. VI. Jahrgang) Band II.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände.

Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben. Preis des Bandes 30 Mark.

Inhalt: Apparate. C. Maull, Über ein neues Schüttelwerk 305; Waschvorrichtung 305. — W. Niehls, Ein verbessertes Quecksilberthermometer 306. — F. C. Robinson, Ein Apparat für konstantes Niveau 306. — F. Krafft, Einfache Regulierungsvorrichtung zur Herstellung beliebiger Minderdrucke 306.

Organische Chemie. A. Besson, Bromierte Derivate des Perchloräthylens 307. — M. Schulz und B. Tollens, Verbb. des Formaldehyds etc. 307. — C. A. Bischoff und P. Walden, Über Derivate der Glykolsäure 308; Über Derivate der Milchsäure 309; Über Derivate der beiden α -Oxybuttersäuren 310; Über Derivate der Mandelsäure 311; Über Derivate der Äpfelsäure 311; Über Derivate der Weinsäure 312. — W. Lossen u. O. Gerlach, Bromessigsäure 313. — F. Krafft u. A. Stern, Verhalten der fettsauren Alkalien etc. in Gegenwart von Wasser 313. — Günther Nothnagel, Über Cholin etc. 314. — K. Auwers u. Titus V. Bredt, Über Dithienyle 316. — Garros, Prunose 317. — Wilhelm Adolphi, Zur Kenntnis des Espentees 317. — A. Bach, Beruht die Veränderung des Phenols durch das Licht auf der Bildung von Wasserstoffsuperoxyd? 318. — G. Daccomo, Chemische Funktion der Filixsäure 319. — E. König u. St. v. Kostanecki, Derivate der Oxyxanthone etc. 319. — K. Auwers und C. Beger, Anwendung der Friedel-Crafts'schen Reaktion auf Thiophenoläther 319. — G. Périer, Neue metallorganische Verbb. 320. — A. Hantzsch, Über Stereoisomerie bei Diazoverbb. etc. 320; Über stereoisomere Salze der Benzoldiazosulfosäure 324; Zur Konstitution der Diazobenzolsäure 324. — G. Pellizzari, Guanazol 325. — G. Bouchardat u. J. Lafont, Einwirkung von Schwefelsäure auf Camphen 325. — Guerbet, Derivate der Campholsäure 325. — Adolf Baeyer und O. Manasse, Einwirkung von Nitrosochlorid auf Menthon 326. — M. Nencki, Synthesen hydroxylierter aromatischer Basen 327. — Tanret, Picéin 327. — Fernand Vial, Bromhydrat des Diisobutyleinchonins 328. — Ch. Mouren, Tropin etc. 328. — Theodor Poleck, Über das Jalapin 328. — C. Paal, Peptonosalze des Eialbumins 329. — G. Bertrand, Der Saft des Lackbaumes 329.

Physiologische Chemie. L. Maquenne, Die Respiration der Blätter 329. — A. Tschirch, Unters. über die Sekrete 330. — L. Vaudin, Die chemische Zusammensetzung des Kolostrums 330. — L. de Saint-Martin, Vorkommen von Wasserstoff etc. in dem rückständigen Stickstoff des Blutes 330. — M. Rubner, Einfluss der Behaarung auf Stoffverbrauch etc. 331; Über die Sonnenstrahlung 331. — Paul Ehrlich u. Alfred Einhorn, Die physiologische Wirkung der Verbb. der Cocaïnreihe 332.

Medizinische Chemie. J. Ruhemann, Therapeutische Verwertbarkeit der Jodsäure etc. 332. — v. Noorden u. Carl Dapper, Stoffwechsel fettleibiger Menschen bei Entfettungskuren 333. — Richard Heyl, Klinische Beobachtungen über das coffeinsulfosaure Natrium als Diureticum 333. — Pfuhl, Bemerkungen zu dem „Nachtrag“ des Stabsarztes Dr. Scheurlen zu seiner Veröffentlichung: „Weitere Unterss. über Saprol“ 333. — Erich Harnack und Wilh. Hochheim, Über die temperaturerniedrigende Wirkung krampfregender Gifte 333. — R. Stern, Wirkung des menschlichen Bluteserums auf die experimentelle Typhusinfektion 334. — Erich Harnack und Wilh. Hochheim, Wirkungen des Brieger'schen Tetanusgiftes 334. — J. Boas, Vorkommen von Milchsäure im gesunden und kranken Magen etc. 334. — H. Wendelstadt u. L. Bleibtreu, Kenntnis der quantitativen Zusammensetzung des Menschenblutes etc. 335. — M. Matthes, Zur Chemie des leukämischen Blutes 335. — Richard Kissling, Kenntnis des Tabakrauches 336. — Spiro, Entzündungserregende Eigenschaften der Zimmtsäure 336. — Emil Schütz, Das Vorkommen von Fleischmilchsäure etc. 336. — Benno Markwald, Ein Fall von Kali chloricum-Vergiftung 337. — Pritzkow, Bleivergiftungen etc. 337. — Giuseppe Quargnali und Pietro Albertoni, Chronische Bleivergiftung durch Puder 338. — August Becker, Ältere und neuere Theorien über das Wesen der Blausäurevergiftung etc. 338. — W. S. Klimenko, Vergiftung mit Fischgift 338. — R. Pfeiffer, Weitere Unterss. über das Wesen der Choleraimmunität etc. 338.

Pharmazeutische Chemie. J. Menkes, Zur Darstellung von Calcium phosphoricum 339. — E. Burcker, Beständigkeit wässriger Sublimatlösungen 339. — J. de Groot, Neue Eiseneiweißpräparate 339. — H. Beckurts, Adeps Lanae Marke „N. W. K.“ 340. — L. Spiegel, Nachweis von Chlor im Wollfett 340. — H. Beckurts, Adeps Lanae 340. — Carl Arnold, Mein letztes Wort über den Chlorgehalt des Adeps Lanae 341. — G. Pellizzari und G. Cuneo, Urazol etc. 341. — F. A. Flückiger, Australische Manna 341.

Analytische Chemie. Th. Kyll, Kaliapparat 342; Absorptionsapparat 342. — Fr. Rüdorff, Quantitative Analyse durch Elektrolyse 342. — L. L. de Koninck u. Ed. Nihoul, Bestimmung des Schwefels in organischen Substanzen 343. — F. A. Gooch u. D. Albert Kreider, Nachweis von Alkaliperchloraten etc. 343. — A. Villiers und M. Fayolle, Nachweis von Chlorwasserstoffsäure 343. — Rudolf Benedikt, Ist Adeps lanae N. W. K. chlorhaltig? 344. — Fritz Voit, Die Stickstoffbestimmung im Harn nach Schneider-Seegen 344. — P. W. Shimer, Bestimmung von Kieselsäure in Hochofenschlacke 345. — Franz Meyer, Zur chemischen Unters. der Zinkerze etc. 345. — S. Cotton, Analyse der goldhaltigen Erze 345. — E. Pfiwoznik, Rückgewinnung von Silber etc. aus den bei den Goldinquantationsproben erhaltenen Lösungen 346. — Ed. Schär, Über die alkaloidähnlichen Reaktionen des Acetanilids 347. — A. Villiers und M. Fayolle, Reaktion der Aldehyde 348. — Schär, Nachweis von Blut mittels Guajaktinktur 348. — C. Glücksmann, Über die Methoden der quantitativen Blausäurebestimmung etc. 348. — J. Lewkowitsch, Beiträge zur Analyse von Fetten 349.

Patente 349.

Namenregister.

- | | | | |
|----------------------|------------------------|--------------------------|--------------------------|
| Adolphi, W. 317. | Einhorn, A. 332. | Lossen, W. 313. | Rubner, M. 331. |
| Albertoni, P. 338. | Fayolle, M. 343. 348. | Manasse, O. 326. | Rüdorff, F. 342. |
| Arnold, C. 341. | Flückiger, F. A. 341. | Maquenne, L. 329. | Ruhemann, F. 332. |
| Auwers, K. 316. 319. | Garros 317. | Markwald, B. 337. | Saint-Martin, L. de 330. |
| Bach, A. 318. | Gerlach, O. 313. | Matthes, M. 335. | Schär, E. 347. 348. |
| Baeyer, A. 326. | Glücksmann, C. 348. | Maul, C. 305. | Schütz, E. 336. |
| Becker, A. 338. | Gooch, F. A. 343. | Menkes, J. 339. | Schulz, M. 307. |
| Beckurts, H. 340. | Groot, J. de 339. | Meyer, F. 345. | Shimer, P. W. 345. |
| Beger, C. 319. | Guerbet 225. | Moureu, C. 328. | Spiegel, L. 340. |
| Benedikt, R. 344. | Hantzsch, A. 320. 324. | Nencki, M. 327. | Spiro 336. |
| Bertrand, G. 329. | Harnack, E. 333. 334. | Niehls, W. 306. | Stern, A. 313. |
| Besson, A. 307. | Heyl, R. 333. | Nihoul, E. 343. | Stern, R. 334. |
| Bischoff, C. A. 308. | Hochheim, W. 333. | Noorden, v. 333. | Tanret 327. |
| 309. 310. 311. 312. | 334. | Nothnagel, G. 314. | Tollens, B. 307. |
| Bleibtreu, L. 335. | Kissling, R. 336. | Paul, C. 329. | Tschirch, A. 330. |
| Boas, J. 334. | Klimenko, W. S. 338. | Pellizzari, G. 325. 341. | Vaudin, L. 330. |
| Bouchardat, G. 325. | König, E. 319. | Périer, G. 320. | Vial, F. 328. |
| Bredt, T. V. 316. | Koninck, L. L. de 343. | Pfeiffer, R. 338. | Villiers, A. 343. 348. |
| Burcker, E. 339. | Kostanecki, S. v. 319. | Pfuhl 333. | Voit, F. 344. |
| Cotton, S. 345. | Krafft, F. 306. 313. | Poleck, T. 328. | Walden, P. 308. 309. |
| Cuneo, G. 341. | Kreider, D. A. 343. | Pritzkow 337. | 310. 311. 312. |
| Dacomo, G. 319. | Kyll, T. 342. | Pfiwoznik, E. 346. | Wendelstadt, H. 335. |
| Dapper, C. 333. | Lafont, J. 325. | Quargnali, G. 338. | |
| Ehrlich, P. 332. | Lewkowitsch, J. 349. | Robinson, F. C. 306. | |

Apparate.

C. Maull, *Über ein neues Schüttelwerk*. Die Konstruktion des in Fig. 15 abgebildeten Schüttelwerkes hat den Vorzug, daß das letztere überall, selbst wo nur geringer Wasserdruck vorhanden, angewandt werden kann, und zwar dient als Triebkraft die fast in jedem Laboratorium angewandte RABE'sche Turbine. Der Apparat ist auf einer starken, eisernen Platte montiert und ist so konstruiert, daß Flaschen und Gefäße jeder Form leicht eingespannt u. geschüttelt werden können. Auch ist die Länge des Schüttelweges und damit die Geschwindigkeit durch eine auf der Scheibe angebrachte Schraube beliebig verstellbar. Vf. brachte 100 ccm W. und 100 ccm Bzl. nach kaum 2 Minuten langem Schütteln zur völligen Emulsion. Das neue Schüttelwerk dient mittels der RABE'schen Turbine zum Schütteln von Flaschen oder Cylindern bis zu 500 g Inhalt. Sollen Fl. in größeren Quantitäten, bis zu 5 l, andauernd geschüttelt werden, so ist die Anordnung des Schüttelwerkes so gewählt, daß die Flaschen unten auf einem auf der Platte angebrachten Schlitten bewegt werden. Als Triebkraft dient in diesem Falle ein Heißluftmotor. — Das Schüttelwerk wird von der Fabrik chemischer Apparate MAX KÄHLER & MARTINI, Berlin W., hergestellt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 1732—33. 9/7. [11/6.*] Charlottenburg. Techn. Hochschule.)

ARENDT.

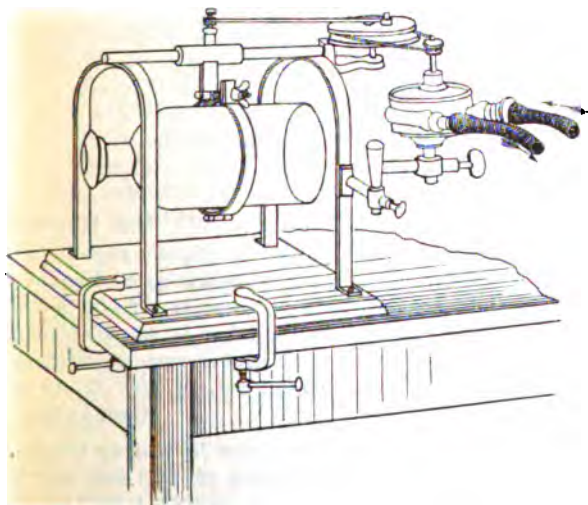


Fig. 15.

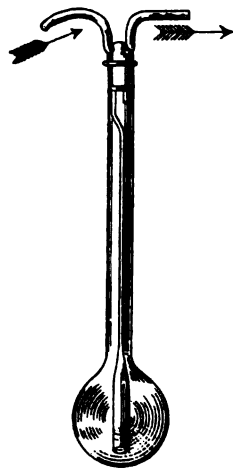


Fig. 16.

C. Maull, *Waschvorrichtung* (Fig. 16). Die Waschvorrichtung wird zum Waschen von Bromwasserstoff empfohlen, der aus Brom u. rotem Phosphor hergestellt worden ist. Die Flüssigkeitssäule ist bei geringer Flüssigkeitsmenge sehr hoch, u. eine Ver-
VI. 2.

stopfung der Zuflußröhre ist unmöglich. Die Waschflasche ist durch KÄHLER & MARTINI in Berlin zu beziehen. (Chem.-Ztg. 18. 1043. 6/7.) BODLÄNDER.

W. Niehls, *Ein verbessertes Quecksilberthermometer*. Des Vf. Thermometer zeigt Temperaturen von 180—550° in einzelnen Graden oder von 100—550° in Abteilungen von je 5° an und besteht aus einem bei 600° noch nicht schm. Jenenser Borosilikatglas, das mit Quecksilber gefüllt ist, über welchem sich CO₂ von 20 Atmosphären Druck befindet. Durch Erhitzung der fertigen Thermometer, die die Skala im Glase haben, in einer Muffel wird bewirkt, daß die Nullpunktverschiebungen nach längerer hoher Erhitzung sehr klein werden, z. B. 0,6—0,8° nach 10-stünd. Erwärmung auf 340—350°. Die Rückseite der Thermometer ist durch eingebranntes Email geschwärzt, was die Ablesung erleichtert. (Cincinnati Section [16/4.]; J. Amer. Chem. Soc. 18. 396—98. Juni.) BODLÄNDER.

F. C. Robinson, *Ein Apparat für konstantes Niveau* (Fig. 17). Das Rohr *D* ist bei *K* zugeschmolzen und trägt die hohle Kugel *E*. Das W. fließt durch *A*, *B*, *H*, *I*, *D* und *G* in das Wasserbad *F*; steigt das W. in demselben zu hoch, so wird das Rohr *D* durch die Kugel *E* gehoben, und es kann jetzt kein W. durch *G* abfließen, sondern der Überschuss des Wassers fließt durch die jetzt tiefer als *G* liegende Öffnung *C* aus dem Gefäß *H*. — Das gleiche Prinzip läßt sich anwenden, wenn man

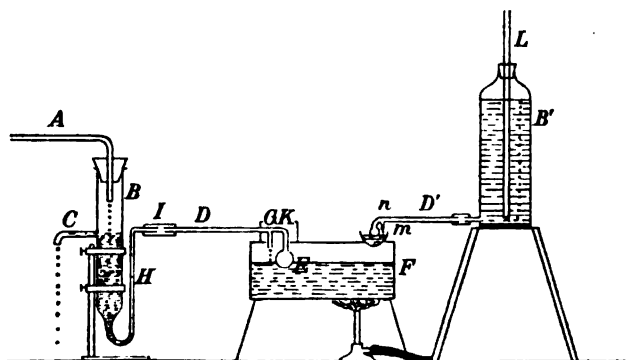


Fig. 17.

große Mengen einer Fl. in einer kleinen Schale eindampfen will. Man läßt dann auf der Schale *m* die hohle Kugel *n* schwimmen, die, wenn die Schale zu voll wird, das Rohr *D'* hebt und dadurch verhindert, daß aus der MARIOTTE'schen Flasche *B'* die Fl. weiter in die Schale fließt; sinkt der Spiegel in *m*, so senkt sich *D'* und die Öffnung liegt jetzt tiefer als die untere Öffnung des Luftrohrs *L*, so daß sich die Schale wieder füllt. Auch für die Filtration großer Flüssigkeitsmengen läßt sich eine ähnliche Vorrichtung anbringen. (J. Amer. Chem. Soc. 18. 405—6. Brunswick. Maine.) BODLÄNDER.

F. Kraft, *Über eine einfache Regulierungsvorrichtung zur Herstellung beliebiger Minderdrucke*. Gegenüber einer Bemerkung von KAHLBAUM (S. 137) hebt der Vf. hervor, daß er die Einschaltung einer Flasche als Vakuumreservoir bei der Dest. im Vakuum nicht für sich als Neuerung in Anspruch genommen habe, sondern daß die Hauptaufgabe der von ihm (Ber. 15. 1693) vorgeschlagenen Einrichtung war, eine bestimmte Verd. konstant zu erhalten, was durch Kombination zweier Hähne erreicht wird. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 1823. 23/7. Heidelberg.) BODLÄNDER.

Organische Chemie.

A. Besson, *Bromierte Derivate des Perchloräthylens*. Nach theoretischen Gesichtspunkten bestehen die drei Chlorbromide des Äthylens: C_2Cl_2Br , $C_2Cl_2Br_2$ und C_2ClBr_3 . Vf. hat gesucht, diese drei Verb. durch Substitution von Brom für Chlor in dem Perchloräthylen darzustellen. Diese Reaktion gelingt durch Bromaluminium, das dem Perchloräthylen in passender Menge zugesetzt wird, wobei man in einem indifferenten Gase auf dem Wasserbade etwas erwärmen muß. Das Prod. wird dann im Vakuum fraktioniert destilliert, wobei man erhält: 1. Eine Fl., die bei $145-148^\circ$ destilliert und die Zus. C_2Cl_2Br hat. Dieselbe wird in der Kälte fest, und die feste M. schm. dann bei -12 bis -13° , $D_{15} = 2,02$. Brom ist im Dunkeln ohne Einw. auf die Fl., im Sonnenlichte findet aber sofortige Verb. statt, und man erhält eine kristallinische, weiße M., die im Vakuum ohne Zers. sublimiert. Die Zus. dieser Substanz entspricht, wie vorauszusehen war, der Formel $C_2Cl_2Br_2$. — Man erhält 2. bei der fraktionierten Destillation des Rohproduktes eine Fl., die bei $169-171^\circ$ sd. und die Zus. $C_2Cl_2Br_2$ hat. Diese Substanz wird auch in der Kälte fest und bildet eine Masse, die bei $+1$ bis $+2^\circ$ schmilzt, $D_{15} = 2,35$. BOURGOIN hat bereits 1875 (75. 596) ein Chlorbromid, $C_2Cl_2Br_2$, dargestellt, das mit dem des Vfs. aber nicht identisch zu sein scheint; in der That können zwei Verb. dieser Formel bestehen, nämlich $Cl_2C : CBr_2$ und $ClBrC : CBrCl$.

Die Verb. $C_2Cl_2Br_2$ addiert am Lichte ebenfalls Brom, indes viel langsamer als C_2Cl_2Br . Dabei entsteht ein fester, weißer Körper, der im Vakuum bei 150° ohne Zers. sublimierbar ist und mit Zers. bei $194-195^\circ$ schm. Seine Zus. entspricht der Formel $C_2Cl_2Br_4$. Auch von dieser Zus. hat man bereits eine Verb. beschrieben, die aber auch abweichende Eigenschaften von der Verb. $C_2Cl_2Br_4$ des Vfs. hat. Wie die eben gegebenen beiden Formeln erklären, können auch hier zwei isomere Verb. bestehen. Ozonisierter Sauerstoff wird direkt von $C_2Cl_2Br_2$, wie von C_2Cl_4 fixiert, indes im ersten Falle schwieriger, als im letzten. Da das Ozon bei Einw. auf C_2Cl_4 beträchtliche Mengen von $COCl_2$ giebt, so hoffte Vf., mit $C_2Cl_2Br_2$ ein Gemisch von $COCl_2$ und $COBr_2$ zu erhalten. Diese Erwartung wurde indes nicht erfüllt. Es entwickelt sich in der That $COCl_2$, gleichzeitig wird aber Brom frei, das sich nun weiter mit $C_2Cl_2Br_2$ zu $C_2Cl_2Br_4$ verbindet. Nachdem man diese Verb. in der Kälte hat auskristallisieren lassen, bleibt eine unangenehm nach Trichlorätylchlorid riechende Fl., die mit W. $CClBr_2COOH$ liefert, also jedenfalls die Zus. $CClBr_2COCl$ haben muß. (C. r. 119. 87—90. [2/7.*])

SACHSE.

M. Schulz und **B. Tollens**, *Verbindungen des Formaldehyds mit mehrwertigen Alkoholen*. Die Arbeit von FISCHER (S. 195) über die Acetale der mehrwertigen Alkohole veranlaßt die Vf. zu der folgenden Mitteilung, die schon vor einiger Zeit der chemischen Gesellschaft in Göttingen gemacht worden ist. Erwärmt man Mannit, Sorbit, Glycerin etc. mit konz. Formaldehydsg. und konz. HCl, so verbindet sich der O des Formaldehyds mit je zwei Hydroxylwasserstoffatomen jener Alkohole, u. Methylen tritt an deren Stelle, so daß sich Acetale des Formaldehyds bilden. Mit den 6-wertigen Alkoholen Mannit u. Sorbit entstehen auf diese Weise Triformacetale, mit dem 5-wertigen Alkohol Adonit entsteht ein Diformacetal, mit dem 4-wertigen Pentaerythrit entsteht ein Diformacetal, und mit dem 3-wertigen Glycerin bildet sich ein Monoformacetal. Mannittriformacetal, $C_6H_8O_6(CH_2)_3$, bildet bei 227° schmelzende Nadelchen. Sorbittriformacetal, $C_6H_8O_6(CH_2)_3$, der Mannitverb. analog, F. 206° . Adonitdiformacetal, $C_5H_8O_4(CH_2)_2OH$, schm. bei 145° u. läßt sich leicht im Vakuum sublimieren. Pentaerythritdiformacetal, $C_5H_8O_4(CH_2)_2$, große Krystalle, die bei 50° schm. Glycerinformacetal, $C_3H_8O_3(CH_2)OH$, eine bei $191-193^\circ$ sd. Fl., die mit

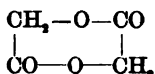
Benzoylchlorid und Natronlauge das Benzoat $C_6H_5O_2(CH_2)_nO.C_6H_5O$ giebt. Vff. werden diese Unters. fortsetzen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 1892—94. 23/7. [9/7.*].)

SACHSSE.

C. A. Bischoff und P. Walden, I. Über Derivate der Glykolsäure. 1. *Glykolid* u. *Polyglykolid*. Mit dem Namen Glykolid (DESSAIGNES, HEINTZ, KEKULÉ, NORTON und TSCHERNIAK) wurde seither eine Verb. (F. 220°) von den Formeln:

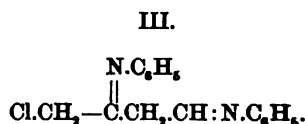
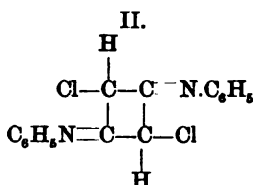
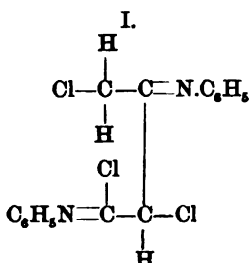


und



bezeichnet. Die Darst. des Glykolids (F. 220°), von Vffn. *Polyglykolid* (F. 220°, resp. 223°) geheissen, geschieht am besten nach NORTON und TSCHERNIAK durch

Erhitzen von chloressigsäurem Natrium auf 150°, wobei nach Vffn. vorteilhaft eine zwischen 150—200° sd. Petroleumfraktion zugesetzt wird. Bei der Destillation des Polyglykolids im Vakuum resultiert das *Glykolid* (F. 86—87°, glänzende Blätter aus h. A., h. Bzl.; wl. in k. A.; ll. in h. A., Chlf.), welches bei der Destillation an der Luft wieder in das Polyglykolid (F. 223°) übergeht u. beim Kochen mit W. in Glykolsäure verwandelt wird. — 2. *Glykolsäureanilid*, $HO.CH_2.CO.NHC_6H_5$ (F. 97°, Rhomboëder aus W., mikr. Säulen aus Bzl.), nur in einer Modifikation aus dem Glykolid durch Kochen mit Anilin erhalten; sehr beständig gegen Essigsäureanhydrid. — 3. α , γ -Dichlor- β -anilacetessigsäureanilidchlorid (I.), $C_{16}H_{15}N_2Cl_4$ (Z. 209—211°, gelbe Nadeln aus A.; wl. in W., Ä., Bzl., k. A. etc.), erhalten durch Einw. von PCl_5 auf Glykolsäureanilid oder Chloracetanilid (WALLACH), enthält die drei Chloratome verschieden fest gebunden. Eines der letzteren tritt als Chlorwasserstoff beim Behandeln mit Soda aus, indem 1,3-Dianyl-2,4-dichlorcyclobutan (II.), $C_{16}H_{15}N_2Cl_2$ (F. 133—134°, nahezu farblose Nadeln aus Chlf.), resultiert. Zwei Chloratome werden bei der Reduktion in saurer Lsg. durch Wasserstoff unter Bildung von 1,3-Dianil-4-chlorbutan (III.), $C_{16}H_{15}N_2Cl$ (F. 172°, farblose Base) substituiert. Alle drei Chloratome werden bei der Red. in alkal. Lsg. eliminiert.



Die Richtigkeit dieser Formeln ist noch zu beweisen. — 4. Dichloracetanilid, $Cl_2.CH.CO.NHC_6H_5$ (F. 116—117°, glänzende Spieße), aus Chloracetanilid und PCl_5 . — 5. Chloracetanilid, $ClCH_2.CO.NH.C_6H_5$ (F. 133,5—134,5°), aus Glykolsäureanilid, $POCl_3$ und PCl_5 . — 6. *Phosphorsäuretriglykolsäureanilidester*, $OP(OCH_2.CO.NHC_6H_5)_3$ (F. 196°, farblose Nadeln; wl. in W., Ä., k. A. etc.; ll. in h. A., Chlf., Eg.), aus Glykolsäureanilid auf verschiedenen Wegen erhalten, z. B. durch Übergießen eines trockenen Gemenges von 1 Mol. Anilid und 2 Mol. PCl_5 mit Chlf. — 7. *Oxanilid*, $C_6H_5NH.CO.CONHC_6H_5$ (F. 247°, farblose, schuppige Krystalle), aus Glykolsäureanilid u. 5 Mol. PCl_5 . — 8. *Glykolsäure-o-toluid*, $HO.CH_2.CO.NH.C_6H_4.CH_3$ (F. 67°, Nadeln, wl. in k. W., Lg.; l. in Bzl., Chlf., A.), aus Polyglykolid oder Glykolsäure mittels o-Toluidin. Der früher (90. II. 305) beschriebene, bei 188—189° schm. Körper war demnach nicht Glykolsäure-o-toluid, sondern Di-(acetylglykoly-)äthylendi-o-tolyldiamin, $C_{24}H_{25}N_2O_6$. — 9. *Phosphorsäuretriglykolsäure-o-toluidester*, $OP(OCH_2.CO.NHC_6H_4.CH_3)_3$ (F. 143°, mikr. Prismen aus A.). — 10. *Phosphorsäure-*

diglykolsäure-o-toluidester, $\text{OP}(\text{OH})(\text{OCH}_2\text{CO.NH.C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_2$, (F. 168—170°, weißes Pulver auf Chlf.). — 11. Chloracetyl-o-toluid, $\text{ClCH}_2\text{CO.NH.C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$, (F. 111—112°, farblose Blätter aus Lg., ll. in A., Ä. etc.). — 12. *Glykolsäure-p-toluid*, $\text{HO.CH}_2\text{CO.NH.C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$, (F. 143°, farblose Nadeln aus W.; wl. in k. W., ll. in h. W., Bzl., Chlf.). — 13. α,γ -Dichlor- β ,p-tolilacetessigsäure-p-toluidimidchlorid, $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{Cl}_2$, (Z. 270°; sintert zwischen 263 und 265°; hochgelbe Krystalle aus Aceton), aus Glykolsäure-p-toluid und PCl_5 durch Erwärmen, zersetzt sich beim Kochen mit A., rascher nach Zusatz von Sodälösung unter Bildung eines Homologen $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{Cl}$, (F. 133°, Nadelchen) zu der Base (3). — 14. *Phosphorsäuretriglykolsäure-p-toluidester*, $\text{OP}(\text{OCH}_2\text{CO.NH.C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3$, (F. 188°, farblose Nadeln aus A.). — 15. Chloracetyl-p-toluid, $\text{ClCH}_2\text{CO.NH.C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$, (F. 161—162°, aus verd. A.). — 16. *Oxalsäure-p-toluid*, $\text{CH}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{NH.CO.CO.NH.C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$, (F. 263°, aus h. A.) aus Glykolsäure-p-toluid mittels 5 Mol. PCl_5 in Bzl.-Lsg. neben anderen Produkten erhalten. — 17. *Glykolsäure- α -naphthalid*, $\text{HO.CH}_2\text{CO.NH.C}_{10}\text{H}_7$, (F. 128°, farblose, anscheinend monokline Tafeln aus h. W.), mittels Polyglykolid u. α -Naphtylamin; liefert beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid das *Acet- α -naphthalid*, $\text{CH}_3\text{CO.NH.C}_{10}\text{H}_7$, (F. 159°, farblose Nadeln). — 18. *Glykolsäure- β -naphthalid*, $\text{HO.CH}_2\text{CO.NH.C}_{10}\text{H}_7$, (F. 138°, farblose Nadeln aus Aceton, zl. in k. A., Eg.; ll. in Ä., h. Eg., Aceton). — 19. *Phosphorsäuretriglykolsäure- β -naphthalidester*, $\text{OP}(\text{OCH}_2\text{CO.NH.C}_{10}\text{H}_7)_3$, (F. 192—196°, weiße Nadeln aus h. A.), aus dem Glykolsäure- β -naphthalid mittels PCl_5 neben β -Naphtylaminchlorhydrat erhalten. (LIEBIG'S Ann. 279. 45—70. 14/6. [9/4.] Riga. Chem. Lab. des Polytechnikums.)

WACHTER.

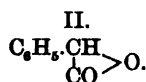
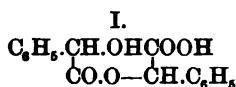
C. A. Bischoff u. P. Walden, II. *Über Derivate der Milchsäure*. 20. *Laktid*, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4$, (F. 124,5°, K. 255° bei 757 mm), erhalten nach WISLICENUS durch Erhitzen der Milchsäure auf 150° in einem trockenen Luftstrom, ferner nach Verffn. durch Dest. des α -brompropionsauren Natriums, $\text{CH}_3\text{CHBr.CO.Na}$ (weiß, krystallin.) im Vakuum oder auch an der Luft. Eine geometrisch-isomere Modifikation oder auch eine polymere Verb. wurde nicht gefunden. — 21. *Milchsäureanilid*, $\text{CH}_3\text{CHOH.CO.NH.C}_6\text{H}_5$, (F. 58°, in Übereinstimmung mit LEIPEN), erhalten durch Erhitzen von Laktid mit Anilin, wird durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid unter Bildung von Acetanilid, $\text{CH}_3\text{CO.NH.C}_6\text{H}_5$, gespalten. — 22. *Brenztraubensäureanilid*, $\text{CH}_3\text{CO.CO.NH.C}_6\text{H}_5$, (F. 104°, weiße Nadeln aus h. W., hemimorph-rhombische oder monokline Tafeln, Z. 252°, identisch mit dem NEF'schen Körper, 92. II. 475), am besten erhalten durch Eintragen (und vorsichtiges Erwärmen) von PCl_5 (2 Mol.) in eine Lsg. von Milchsäureanilid (1 Mol.) in Bzl. (zehnf. Menge) u. Behandeln mit wss. Sodalsg., giebt beim Lösen mit wss. Natronlauge u. Fällen mit HCl die polymere Verbind. $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_4$, (F. 209°, glzd. Prismen aus h. A., wl. in W., ll. in h. A.), wobei die Verkettung wahrscheinlich an der CO-Gruppe stattfindet. — 23. α -Chlorpropionsäureanilid, $\text{CH}_3\text{CHCl.CO.NH.C}_6\text{H}_5$, (F. 92°, farbl. Blättchen aus Lg.), erhalten durch Eintragen von PCl_5 in eine Bzl.-Lsg. des Milchsäureanilides, Kochen und Destill. im Vakuum. — 24. *Phosphorsäuretrimilchsäureanilidester*, $\text{OP}[\text{O.CH}(\text{CH}_3)\text{CO.NH.C}_6\text{H}_5]_3$, (F. 205°, farbl., vierseitige Tafeln aus h. A.), als Hauptprodukt (25%) erhalten aus Milchsäureanilid (5 g), gelöst in POCl_3 (45 g) u. Eintragen von einem Mol. PCl_5 . — 25. *Milchsäure-o-toluid*, $\text{CH}_3\text{CHOH.CO.NH.C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$, (F. 75—76°, K. 254° bei 44,4 mm, farbl. Nadeln aus Lg., Ä., nach LEIPEN F. 72°), erhalten durch Erhitzen (200°) von Milchsäure mit o-Toluidin. — 26. *Brenztraubensäure-o-toluid*, $\text{CH}_3\text{CO.CO.NH.C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$, (F. 70—71°, weiße Nadeln aus 50%ig. A.), erhalten durch Erwärmen von Milchsäure-o-toluid (5 g) mit PCl_5 (11,7 g), geht durch Lösen in Natronlauge u. Ausfällen mit Säuren in die *bimere Verbindung*, $\text{C}_{30}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_4$, (F. 177°, farbl. Blättchen, l. in k. A., CS_2 , gut l. in h. A., Eg.) über. — 27. α -Chlorpropionsäure-o-toluid, $\text{CH}_3\text{CHCl.CO.NH.C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$, (F. 110,5—111°, weiße Nadeln aus absol. A.), erhalten

durch Erwärmen von Milchsäure-o-toluid (60 g) mit Bzl. (100 g) und PCl_5 (140 g), Dest. im Vakuum und Zers. des gewonnenen Öles (K. $140-160^\circ$ bei $40-60$ mm) mittels W. — 28. *Phosphorsäuretrimilchsäure-o-toluidester*, $\text{OP}[\text{O}.\text{CH}(\text{CH}_3).\text{CO}.\text{NH}.\text{C}_6\text{H}_4.\text{CH}_3]_3$ (F. 177° , farbl. sechseckige Blättchen aus absol. A., unl. in Natronlauge), erhalten aus Milchsäure-o-toluid (Bzl.-Lsg.) u. PCl_5 , Neutralisieren des Rk.-Prod. mit Na_2CO_3 -Lsg. u. Behandeln mit W. — 29. *Brenztraubensäure-p-toluid*, $\text{CH}_3.\text{CO}.\text{CO}.\text{NH}.\text{C}_6\text{H}_4.\text{CH}_3$ (F. 109° , farbl., glzd. blätterige Krystalle aus Bzl.-Lsg., ll. in A., Bzl. etc.), erhalten aus Milchsäure-p-toluid (F. 107° , statt nach LEIPEN F. $102-103^\circ$) u. PCl_5 (2 Mol.) in Bzl.-Lsg., geht durch Lösen in verd. Natronlauge u. Füllen mit HCl in die *bimere Verbindung*, $\text{C}_{30}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_4$ (F. 207° , mikr. Prismen, l. in A., Eg.) über. — 30. *Phosphorsäuretrimilchsäure-p-toluidester*, $\text{OP}[\text{O}.\text{CH}(\text{CH}_3).\text{CO}.\text{NH}.\text{C}_6\text{H}_4.\text{CH}_3]_3$ (F. 156° , farbl., krystallin. Körner, wl. in W., NaOH etc., l. in Bzl., A. etc.). — 31. α -Chlorpropionsäure-p-toluid, $\text{CH}_3.\text{CHCl}.\text{CO}.\text{NH}.\text{C}_6\text{H}_4.\text{CH}_3$ (F. 124° , farbl. Blättchen aus Lg., unl. in k. Natronlauge, ll. in A.). — 32. α -Dichlorpropionsäure-p-toluid, $\text{CH}_3.\text{CCl}_2.\text{CO}.\text{NH}.\text{C}_6\text{H}_4.\text{CH}_3$ (F. $84-86^\circ$, farbl. Blättchen aus wss. A., Lg.). — 33. *Milchsäuremethylanilid*, $\text{CH}_3.\text{CHOH}.\text{CO}.\text{N}.\text{CH}_2.\text{C}_6\text{H}_5$ (F. $95-96^\circ$, monoklin. Tafeln, wl. in k. W., ll. in k. Eg., CS_2 , Bzl., h. W.). — 34. *Glycerinsäure-p-toluid*, $\text{CH}_2.\text{OH}.\text{CHOH}.\text{CO}.\text{NH}.\text{C}_6\text{H}_4.\text{CH}_3$ (F. $120-122^\circ$, farbl. Blättchen aus h. W., l. in k. wss. Natronlauge, ll. in A., Ä. etc.). — 35. *Milchsäure- α -naphthalid*, $\text{CH}_3.\text{CH}(\text{OH}).\text{CO}.\text{NH}.\text{C}_{10}\text{H}_7$ (F. 108° , farbl. Prismen aus verd. A.), erhalten durch Erhitzen von Laktid oder Milchsäure mit α -Naphtylamin, giebt mit Essigsäureanhydrid kein Acetylderiv., dagegen mit Benzoylchlorid das *Benzoylderivat*, $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{O}.\text{CO}.\text{C}_6\text{H}_5)-\text{CO}-\text{NH}.\text{C}_{10}\text{H}_7 + \text{H}_2\text{O}$ (F. 155° , farbl., glzd. Nadelchen aus absol. A.). — 36. *Milchsäure- β -naphthalid*, $\text{CH}_3.\text{CHOH}.\text{CO}.\text{NH}.\text{C}_{10}\text{H}_7$ (F. $137,5^\circ$, weiße Nadeln aus verd. A., ll. in h. W., k. A. etc.), wird durch Essigsäureanhydrid nicht verändert, dagegen durch Benzoylchlorid in das *Benzoylderivat*, $\text{C}_{30}\text{H}_{22}\text{NO}_5$ (F. 177° , weiße Nadeln aus absol. A.) verwandelt. (LIEBIG'S Ann. 279. 71—99. 14/6. [9/4.] Riga. Chem. Lab. d. Polytechn.) WACHTER.

C. A. Bischoff und P. Walden, III. *Über Derivate der beiden α -Oxybuttersäuren*. 37. α -Oxynormalbuttersäure, $\text{CH}_3.\text{CH}_2.\text{CHOH}.\text{CO}_2\text{H}$ (K. 140° bei 14 mm; K. 225° bei 764 mm unter Anhydridbildung; F. 42° in Übereinstimmung mit MARKOWNIKOFF), am besten erhalten durch Erhitzen (5–6 Stdn., Kolben) von α -Brombuttersäure (100 g), W. (500 ccm) und 1 Mol. K_2CO_3 , Versetzen der Reaktionsmasse mit HCl, Ausäthern und Dest. im Vakuum. — 38. α -Oxynormalbuttersäureanilid, $\text{CH}_3.\text{CH}_2.\text{CHOH}.\text{CO}.\text{NH}.\text{C}_6\text{H}_5$ (F. 90° , farbl. Nadeln aus Ä. und etwas Lg.; all. in Ä., A.; wl. in Lg., CS_2). — 39. α -Oxybuttersäure-o-toluid, $\text{CH}_3.\text{CH}_2.\text{CHOH}.\text{CO}.\text{NH}.\text{C}_6\text{H}_4.\text{CH}_3$ (F. 57° , farbl. Blättchen, all. in Ä., A.). — 40. α -Oxynormalbuttersäure-p-toluid, $\text{CH}_3.\text{CH}_2.\text{CHOH}.\text{CO}.\text{NH}.\text{C}_6\text{H}_4.\text{CH}_3$ (F. $112-113^\circ$, farbl. Nadeln aus W.; all. in Ä., Chlf. etc.). — 41. *Propionylmaleinsäure-p-toluid*, $\text{CH}_3.\text{CH}_2.\text{CO}.\text{CO}.\text{NH}.\text{C}_6\text{H}_4.\text{CH}_3$ (F. $130-131^\circ$, monokline Tafeln aus A.; Nadeln aus Ä.), aus dem Toluid (40) mittels PCl_5 , giebt durch Zusatz von HCl zu der Lsg. in NaOH die vermutlich *bimere Verb.* (F. 192° , farbl., rhombische Tafeln aus verd. A.), so daß auch die α -Oxynormalbuttersäure in Ketoderivate verwandelt wird von derselben Polymerisationsfähigkeit, wie die aus der Milchsäure erhaltenen Brenztraubensäureprodd. (s. o.). — 42. α -Oxynormalbuttersäurenaphthalide, $\text{CH}_3.\text{CH}_2.\text{CHOH}.\text{CO}.\text{NH}.\text{C}_{10}\text{H}_7$. a. α -Naphtylaminverb., $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{NO}$ (F. 96° ; K. 335° bei 162 mm, farbl., glzd. Nadeln aus A.); — b. β -Naphtylaminverb., $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{NO}$ (F. 126° , farbl., rechteckige Tafeln aus h. W.), neben $\beta\beta$ -Dinaphtylamin (F. $173,5^\circ$, glzd. Schuppen) aus β -Naphtylamin und α -Oxybuttersäure erhalten. — 43. α -Oxyisobuttersäure, $(\text{CH}_3)_2.\text{COH}.\text{CO}_2\text{H}$ (K. 212° , F. 79° aus Lg.), erhalten neben *Methacrylsäure* (K. 160° ; F. 16° , farbl. Prismen) und *Poly-methacrylsäure* (porzellanartige Masse im Rückstand) durch Dest. von α -bromisobuttersäurem Natrium, $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{NaBr} + 0,5\text{H}_2\text{O}$ (farbl., mikr. Stäbchen, ll. in W., A.),

aus dem Ölbade im Vakuum. Durch P_2O_5 wird die α -Oxyisobuttersäure in der Wärme in Kohlenoxyd, Acetaldehyd, Aceton, Essigsäure und W. gespalten. — 44. α -Oxyisobuttersäureanilid, $(CH_3)_2COH.CO.NH.C_6H_5$ (F. 136°, farbl., rhombische Tafeln aus heißem W.; l. in A., Ä. etc.), giebt mit PCl_5 u. a. das α -Chlorisobuttersäureanilid, $(CH_3)_2CCl.CONH.C_6H_5$ (F. 67–68°, farbl. Nadeln aus h. Lg.), ferner mit $POCl_3$ -haltigem Chlf. und PCl_5 nach dem Behandeln mit W. den Phosphorsäuretri-(oxyisobuttersäureanilid)ester, $OP[OC(CH_3)_2.CO.NH.C_6H_5]_3$ (F. 158–159°, sechseckige Tafeln aus A.). — 45. α -Oxyisobuttersäure-o-toluid, $(CH_3)_2COH.CO.NH.C_6H_4.CH_3$ (F. 88°, farbl., durchsichtige Prismen aus A.; ll. in h. W., Bzl., Chlf., Eg.), giebt mit PCl_5 und Behandeln des Prod. mit W. den Phosphorsäuretri-(oxyisobuttersäure-o-toluid)ester, $OP[O.C(CH_3)_2.CO.NH.C_6H_4.CH_3]_3$ (F. 194–196°, farbl. Krystalle, mikr. Nadeln aus h. A.), und α -Chlorisobuttersäure-o-toluid $(CH_3)_2CCl.CONH.C_6H_4.CH_3$ (F. 56 bis 59°, Nadeln, ll. in A. etc.). — 46. α -Oxyisobuttersäure-p-toluid, $(CH_3)_2COH.CO.NH.C_6H_4.CH_3$ (F. 132–133°, TIGERSTEDT, 92. II. 901), führt zu Phosphorsäuretri-(oxyisobuttersäure-p-toluid)ester, $C_{28}H_{40}PN_3O_7$ (F. 160–162°, mikr. farbl. Nadeln aus Eg.), und vermutlich α -Chlorisobuttersäure-p-toluid, $(CH_3)_2CCl.CO.NH.C_6H_4.CH_3$ (F. 70° aus Lg.). — 47. α -Oxyisobuttersäurenaphthalid, $(CH_3)_2COH.CO.NH.C_{10}H_7$ (F. 159 bis 161°, farbl., rechteckige Tafeln, ll. in h. A., wl. in k. A., k. W.), in normaler Ausbeute erhalten, was in bezug auf das Verhalten der α -Oxynormalbuttersäure gegen α -, resp. β -Naphthylamin durch die „dynamische Hypothese“ erklärt wird. (LIEBIG's Ann. 279. 100–18. 14/6. [9/4.] Riga. Chem. Lab. d. Polytech.) WACHTER.

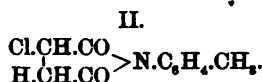
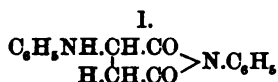
C. A. Bischoff u. P. Walden, IV. Über Derivate der Mandelsäure. 48. Mandelsäure, $C_6H_5.CHOH.CO_2H$, konnte nicht in die dem Laktid entsprechende Verb.:
 $C_6H_5.CH-O-CO$ übergeführt werden, jedoch scheint ein beim Erhitzen
 $CO-O-CH.C_6H_5$ der Mandelsäure entstehender fester, glasiger Körper ein Gemenge des ersten Esteranhydrids (I.) mit dem α -Lakton (II.), resp. obigem bimeren Anhydrid zu sein.



49. Mandelsäureanilid, $C_6H_5.CHOH.CONH.C_6H_5$ (F. 151–152°, statt nach A. REISSERT und W. KAYSER, 91. I. 261, F. 146°; farbl., perlmutterglzd. Blättchen aus A.), giebt mit PCl_5 das Phenylchloressigsäureanilid, $C_6H_5.CHCl.CO.NH.C_6H_5$ (F. 151,5 bis 152°, farbl., mikr. Nadeln aus A.), welches mittels Natriumamalgam in was.-alkoh. Lsg. zu Phenylessigsäureanilid, $C_6H_5.CH_2.CO.NH.C_6H_5$ (F. 115–116°, farbl. Blättchen aus A.), reduziert wird. — 50. Mandelsäure-o-toluid, $C_6H_5.CHOH.CONH.C_6H_4.CH_3$ (F. 72°, strahlige Krystalle aus verd. A.), liefert mit PCl_5 die Verb. $C_{18}H_{15}NClO$ (F. 123 bis 125°, weisse Warzen aus A.). — 51. Mandelsäure-p-toluid, $C_{15}H_{15}NO_2$ (F. 172°; K. über 200° bei 10 mm, farbl., perlmutterglzd. Blättchen aus A.), führt mittels PCl_5 zu Phenylchloressigsäure-p-toluid, $C_6H_5.CHCl.CO.NH.C_6H_4.CH_3$ (F. 142°, farbl., vierseitige Prismen aus A.; ll. in A., Ä. etc.), und dieses mittels Natriumamalgam zu Phenylessigsäure-p-toluid, $C_6H_5.CH_2.CO.NH.C_6H_4.CH_3$ (F. 130–132°, farbl. Blättchen aus A.). — 52. Mandelsäurenaphthalide, $C_6H_5.CHOH.CO.NH.C_{10}H_7$, erhalten durch Schmelzen der Mandelsäure mit α -, resp. β -Naphthylamin: a. α -Naphthalid, $C_{18}H_{15}NO_2$ (F. 140°, farbl. Prismen; wl. in W., ll. in h. A.); — b. β -Naphthalid, $C_{18}H_{15}NO_2$ (F. 189°, farbl. Blättchen). (LIEBIG's Ann. 279. 118–29. 14/6. [9/4.] Riga. Chem. Lab. d. Polytech.) WACHTER.

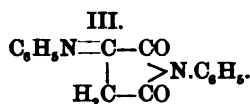
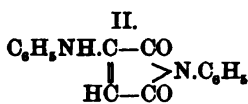
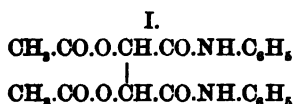
C. A. Bischoff und P. Walden, V. Über Derivate der Äpfelsäure. 53. Äpfelsäureanilid, $C_6H_5NH-CO.CHOH.CH_2.CO.NH.C_6H_5$ (90. II. 306; 91. II. 527), giebt mit PCl_5 (in Bzl.) und Behandeln des Prod. mit W. das Anilidobernsteinsäureanil,

(I.), $C_{12}H_8N_2O_2$ (F. 210—212°, farbl. Nadelchen aus h. A.; unl. in W.). Letzteres, in der Litteratur als Phenylasparaginsäureanil bekannt, entsteht auch beim Schmelzen von Maleinsäure, W. und Anilin neben *maleinsäurem Anilin*, $C_{12}H_{10}N_2O_4$ (F. 143 bis 144°, Krystalle, ll. in W.). — 54. Dichlormaleindianil, $C_{10}H_{10}N_2Cl_2O$ (F. 186 bis 187°, goldglzd. Rhomben; s. a. BEARIS; swl. in W., k. A.; ll. in h. A., Ä., Bzl. etc.), erhalten durch weitere Einw. von PCl_5 auf Äpfelsäuredianilid (53). — 55. *Äpfelsäure-p-toluid*, $CH_3.C_6H_4.NH.CO.CH(OH).CH_2.CO.NH.C_6H_4.CH_3$ (BISCHOFF, 91. II. 527), giebt mit PCl_5 u. a. *p-Toluidinchlorhydrat*, $CH_3.C_6H_4.NH_2.HCl$ (F. 238—240°, Nadeln), Chlorbernsteinsäuretolil (II.), $C_{11}H_{10}ClNO_2$ (F. 156—158°, weiße Nadelchen aus A., und (bei 3 Mol. PCl_5 u. Bzl.-Suspension) wahrscheinlich das Chlorbernsteinsäuredi-p-toluid, $CH_3.C_6H_4.NH.CO.CH_2.CHCl.CO.NH.C_6H_4.CH_3$ (Z. über 250°, weiße Würzchen aus Eg.; swl. in W.).

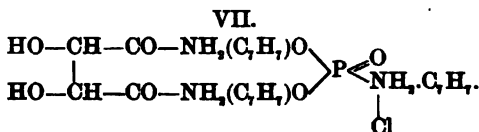
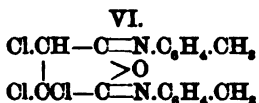
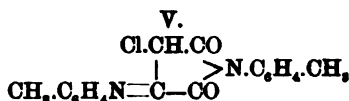
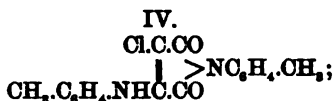


(LIEBIG's Ann. 279. 130—37. 14/6. [9/4.] Riga. Chem. Lab. d. Polytech.) WACHTER.

C. A. Bischoff und P. Walden, *Über Derivate der Weinsäure*. 56. *Diacetylweinsäuredianilid* (I.), $C_{20}H_{20}N_2O_6$ (F. 214—215°, farblose, silberglänzende Nadeln aus verd. A.; wl. in Lg.; l. in A., Ä., Bzl.; nach POLIKIN F. 227°), erhalten aus dem Tartranilid (F. 263—264°) mittels Essigsäureanhydrid. — 57. Mit PCl_5 in Bzl.-Suspension u. dann mit W. behandelt, giebt Weinsäuredianilid neben Dichlormaleindianil, $C_{10}H_{10}N_2Cl_2O$ (F. 186—187°, goldgelbe Krystalle; s. o. sub 54), das *Anilidomaleinanil* (II.) oder *Phenylamidomaleinanil* (III.), $C_{18}H_{11}N_2O_2$ (F. 235°, gelbe Prismen aus A.; identisch mit der Verb. von REISSEET u. TIEMANN, MICHAEL, W. WISLICENUS und SPIRO), dessen Konstitution Vff. nicht sicher feststellen konnten.



58. *Weinsäure-p-ditoluid*, $C_{18}H_{18}N_2O_4$ (BISCHOFF und NASTVOGEL, 90. II. 307) reagiert mit PCl_5 (2 Mol.) bei 50° unter Bildung eines Körpers $C_{18}H_{11}N_2ClO$ (F. 198—199°, gelbe Prismen, resp. Nadeln; l. in h. A., Ä. etc.) und wahrscheinlich eines Trichlorprod. (VI. ?); $C_{18}H_{11}N_2Cl_2O$ (F. 192—192,5°, weiße Nadeln, l. in h. A.; wl. in k. A.). Der Körper vom F. 198—199° kann Toluidochlormaleintolyl (IV.), resp. das tautomere Tolilchlorbernsteinsäuretolil (V.) sein.



Es wurden auch einmal gelbe Nadeln vom F. 186° u. der Zus. $C_{22}H_{24}N_2ClO_2$ erhalten. Mit PCl_5 und PCl_3 (etwas) entstand aus dem Weinsäure-p-ditoluid die Verb. $C_{28}H_{28}N_2ClPO_2$ (F. 220—221°, amorph, farbloses Pulver) von vielleicht der Formel VII. — 59. *Weinsäuredi- α -naphtalid*, $C_{24}H_{20}N_2O_4$ (F. 214°, farblose Nadeln aus h. A.), erhalten aus Weinsäure und α -Naphtylamin bei 180°, liefert mit Essig-

säureanhydrid bei 142° die *Acetylverbindung*, $C_{28}H_{24}N_2O_8$ (F. 260°, farblose Nadeln aus Eg.), mit Benzoylchlorid bei 180° das *Dibenzoylweinsäure- α -naphthalid*, $C_{28}H_{18}NO_8$ (F. 215—217° unter Zers.; farblose Würzchen aus absol. A.; l. in k. Aceton, Chlf., h. OS_2 , Eg., Bzl., A.) u. das *Benzoyl- α -naphthalid*, $C_8H_5.CO.NH.C_{10}H_7$ (F. 160—161°, farblose Nadeln aus A.). — 60. *Weinsäuredi- β -naphthalid*, $C_{24}H_{10}N_2O_4$ (F. 280°, silberglänzende Blättchen aus h. Anilin), liefert mit Essigsäureanhydrid *Diacetylweinsäuredi- β -naphthalid*, $C_{28}H_{24}N_2O_8$ (F. 240°, farblose, glänzende Nadeln aus h. Eg.), mit Benzoylchlorid (*Dibenzoylweinsäure- β -naphtil*, $C_{28}H_{18}NO_8$ (F. 179—180°, weiße Warzen, l. in h. Ä., h. Bzl., h. A.) u. *Benzoyl- β -naphthalid*, $C_8H_5.CO.NH.C_{10}H_7$ (F. 157°, farblose Nadeln aus A.; übereinstimmend mit KLOPSCHE). (LIEBIG's Ann. **279**. 138 bis 152. 14/6. [7/4.] Riga. Chem. Lab. d. Polytechn.) WACHTER.

W. Lossen u. O. Gerlach, Brommesakonsäure. Wie vor einiger Zeit mitgeteilt, hängt die Zers. der zweifach gebromten Bernsteinsäuren durch Basen wesentlich von der Quantität der Basen ab. Vff. beweisen diese Thatsache zunächst an dem Beispiele der Citradibrombrenzweinsäure, die nach KÉKULÉ durch Basen in Brommethakrylsäure, CO_2 und HBr zerfällt, durch überschüssige konz. Natronlauge aber eine einfachere Zers. erfährt, indem sie in HBr u. eine Säure $C_6H_5.BrO_4$ zerfällt, die Vff. *Brommesakonsäure* nennen. Der Geruch nach Propionaldehyd trat bei der Rk. nicht merklich auf, beim Entwickeln der erkalteten Fl. mit Schwefelsäure entwickelte dieselbe nicht nennenswert CO_2 , doch war etwas Brommethakrylsäure im Prod. der Rk. nachzuweisen. Die Brommesakonsäure bildet eine krystallinische M., die bei 220° schm. und in höherer Temperatur sich zers. Von den Salzen beschreiben Vff. das saure K-Salz, $C_6H_5.BrO_4.K$, das Ba-Salz, $C_6H_5.BrO_4.Ba.2H_2O$, das Ca-Salz, $C_6H_5.BrO_4.Ca.H_2O$, das Zinksalz, $C_6H_5.BrO_4.Zn.8H_2O$, u. das Silbersalz, $C_6H_5.BrO_4.Ag_2$. Namentlich charakteristisch ist das Zinksalz. Dasselbe ist in W. ll., krystallisiert daraus in großen, wasserhellen, wohl ausgebildeten prismatischen Krystallen u. ist deshalb ein gutes Mittel zur Reindarstellung der Säure.

Durch langes Kochen am Rückfluskühler mit konz. Natronlauge zers. sich die Brommesakonsäure, wobei alles Brom als $NaBr$ austritt. Aus der Fl. konnte sonst nur Essigsäure abdestilliert werden. Diese entsteht auch bei Einw. von Natron auf Brommethakrylsäure. Durch Na-Amalgam entsteht aus Brommesakonsäure *Brenzweinsäure*, $C_6H_5O_4$. Wird Brommesakonsäure über ihren F. hinaus erhitzt, so zerfällt sie der Hauptmenge nach in W. und in das bekannte Bromcittrakonsäureanhydrid. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 1851—56. 23/7. [9/7.*] Königsberg.) SACHSSE.

F. Krafft und A. Stern, Über das Verhalten der fettsauren Alkalien und der Seifen in Gegenwart von Wasser I und II. CHEVREUL's klassische Unters. über die Fette, insbesondere seine mit großer Sorgfalt ausgeführten Arbeiten über die Seifenwirkung, d. h. über das Verhalten der fettsauren und ölsauren Alkalien gegen W. scheinen, nach den häufig unklaren Vorstellungen und Widersprüchen zu urteilen, denen man neuerdings in der Litteratur nicht selten begegnet, mehr oder weniger in Vergessenheit geraten zu sein. Nach CHEVREUL handelt es sich bei der Einw. des W. auf fettsaure Salze einfach um eine Alkaliabspaltung, während man jetzt vielfach der Ansicht begegnet, daß die Seifen durch das W. in saure und basische Salze zerlegt würden, wonach also neben dem alkaliabspaltenden auch ein alkalianlagernder Prozeß stattfände. Mit Rücksicht auf diese Widersprüche haben Verff. die Resultate von CHEVREUL weiter ausgeführt und verallgemeinert. Chemisch reines neutrales Natriumpalmitat, welches man durch Auflösen der Fettsäure in heißer, mäßig konz. Natronlauge oder durch Eintragen der mit dem gleichen Gewicht feingepulverter Soda verriebenen S. in sd. A. oder schließend durch Zufügen der geschmolzenen S. zu einer Leg. von Natrium in Alkohol erhält, wurde der hydrolytischen Spaltung mit wechselnden Mengen W. unterworfen. Hierbei ergab sich, daß das neutrale Salz mit

etwa der 900-fachen Menge W. aufgekocht werden muß, um beim Erkalten das Natriumbipalmitat, $C_{16}H_{32}O_2 \cdot Na \cdot C_{16}H_{32}O_2$, zu bilden; ferner, daß sich bei Anwendung kleinerer Wassermengen saure Seifen von jeder beliebigen Mischung erhalten lassen. In den alkalischen Filtraten dieser Salzabscheidungen wurde durch Mineralsäuren niemals eine bemerkenswerte Fällung oder Trübung von freier Fettsäure hervorgerufen, was hätte der Fall sein müssen, wenn sich leicht lösliche basische Salze gebildet hätten. Beim Kochen des neutralen palmitinsäuren Natriums mit Wasser beobachtet man die Ausscheidung einer milchigen Suspension von freier Fettsäure, welche durch Extraktion mit Toluol leicht als eine Palmitinsäure erkannt wird, zugleich aber befindet sich freies Alkali in Lsg.; beim Erkalten treten dann das neutrale Salz und die freie Fettsäure zu einer unlöslichen sauren Seife zusammen, die sich ausscheidet, und nur Alkali bleibt gelöst. Die Wirkung einer solchen heißen Seifenlösung beruht mithin, je nach Umständen, nicht nur auf ihrem Alkaligehalt, sondern auch auf der Anwesenheit einer ölförmigen Fettsäure. Dem Natriumpalmitat ganz analog verhält sich das Stearat, nur ist hier die Alkalientziehung durch dieselben Mengen W. bedeutender.

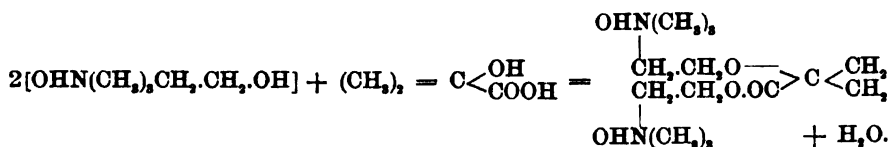
Reines, neutrales, ölsaures Natron, $C_{18}H_{36}O_2 \cdot Na$, löst sich kalt in der zehnfachen Menge W. klar auf, und die Lsg. wird auch durch einen großen Überschufs heißen Wassers nur wenig getrübt; saures ölsaures Natron, $C_{18}H_{36}O_2 \cdot Na \cdot C_{18}H_{36}O_2$, wird dagegen schon bei gewöhnlicher Temperatur sichtbar zerlegt. Neutrales elaidinsäures Natron erleidet beim Aufkochen seiner wss. Lsg. ungefähr ebenso leicht Zers. wie das Natriumstearat, beim sauren Salz entsteht freie Elaidinsäure. Erschwert wird die Charakterisierung der sauren fettsäuren Alkalien häufig dadurch, daß dieselben die Neigung haben, an verschiedene organische Lösungsmittel: Ä., A., Chlf., Bzl. etc. freie Fettsäure abzugeben und in neutrales Salz überzugehen.

II. In der zweiten Abhandlung gehen die Verf. auf die Theorien der Seifenwirkung näher ein. Nach den Ansichten von CHEVREUL, BERZELIUS und PERROZ beruht die reinigende Wirkung der Seifen wesentlich auf deren Fähigkeit, die Fette zu emulgieren, sowie auf der Leichtigkeit, mit der ihre Salze ihr Alkali abgeben. Später wird die Erklärung der Chemiker für die Seifenwirkung mehr und mehr einseitig zu einer chemischen, ohne doch an Klarheit zu gewinnen. Den dunkelsten Punkt bildet immer die Frage nach der Existenz oder Nichtexistenz basischer Seifen; so auch in der Arbeit von FRICKE (DINGL. Pol. J. 209. 49) und auch in ROTONDIS Abhandlung (Atti R. Accad. Torino 1883. 146), welche als ausschlaggebend in der Seifenfrage angesehen wird; dieselbe verrät jedoch eine vollständige Unkenntnis der Untersuchungen von CHEVREUL, und ihre Resultate befinden sich in direktem Widerspruch mit Thatsachen, welche von dem französischen Forscher unzweifelhaft festgestellt sind. Die von ROTONDI behauptete Zerlegung der neutralen Seifen in saure und basische Seifen ist nach Ansicht der Vf. durch nichts bewiesen, und die Existenz basischer fettsaurer Salze oder Oleate der Alkalien, namentlich bei Ggw. von W., muß auf Grund der bisherigen Erfahrungen, sowie der eigenen Versuche der Vf. bestritten werden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 1747—54 u. 1755—61. 9/7. [25/6.] Heidelberg. Lab. des Prof. KRAFFT.) MEYER.

Günther Nothnagel, *Über Cholin und verwandte Verbindungen mit besonderer Berücksichtigung des Muscarins*. Als Ausgangsmaterial diente reines, nach A. PARTHEIL hergestelltes Trimethylamin. Dieses wurde nach A. W. HOFMANN zunächst in Trimethylaminäthylenbromid übergeführt, daß durch Behandlung mit $AgNO_3$ in Cholin verwandelt wurde. Außer diesem von BODE (89. II. 747) angegebenen Verf. wurde auch das Verf. von WURTZ (Einw. von Äthylenchlorhydrin auf Trimethylamin) benutzt. Beide Choline erwiesen sich als identisch. — *Cholinbromid*, $BrN(CH_3)_3 \cdot C_2H_5OH$, durch Umsetzung von Chlorid mit Ag_2O und Neutralisieren mit HBr erhalten.

Hygroskopische, farblose, rhombische Blätter. — *Cholinjodid*, $\text{JN}(\text{CH}_2)_3\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$, weniger zerflüßlich, am Licht schnell gelb werdend. — *Acetylcholinplatinchlorid*, aus trockenem Chlorid u. PtCl_4 h. dargestellt, hellgelbe, kleine Nadelchen, F. 223—224°. Das Goldchloridsalz erhielt Vf. nicht in der Kälte, wie *BAEYER* angibt, sondern nur bei 100°. — *Benzoylchlorid* wirkt ebenso wie Acetylchlorid auf Cholinchlorid. — *Benzoylcholinplatinchlorid*, feine, gelbe Krystalle, F. 206°. — *Benzoylcholingoldchlorid*, hellgelbe, flache Nadeln, F. 183°.

Verhalten des freien Cholins gegen Oxyssäuren. Mit Glykolsäure liefert Cholin keine dem Laktocholin von E. SCHMIDT (91. II. 696) entsprechende Verb.; Laktocholin wurde dagegen durch Einw. von Äthylidenmilchsäure auf Cholin erhalten. Äthylmilchsäure reagierte nicht. Oxyisobuttersäure ergab *Oxyisobutyrocholin*:



Golddoppelchlorid: gelbe Nadeln.

Oxyvaleriansäure lieferte: *Oxyvalerianocholin*, dessen Platinchlorid kompakte, lange Nadeln vom F. 223—224° bildet. Salicylsäure ergab keine dem Laktocholin entsprechende Anhydridverb. — Allem Anschein nach verbinden sich alle Oxyssäuren der Milchsäurereihe, welche OH in der α -Stellung enthalten, mit Ausnahme der Glykolsäure, mit Cholin zu Anhydriden, die sich aus 2 Mol. Cholin und 1 Mol. Oxyssäure minus $2\text{H}_2\text{O}$ zusammensetzen. Diese liefern scheinbar isomorphe Pt-Salze mit 2 Mol. aq.

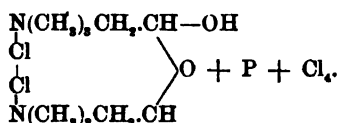
Destillationsversuche mit Cholin. Die diesbezüglichen Beobachtungen von ARNDT, WURTZ und HARNACK weichen wesentlich von einander ab. E. M. ARNDT (91. I. 237) erhitzte ein Gemisch von Brechwurzel, Na_2CO_3 , FeCl_3 u. W. am Rückfluskühler und erhielt Trimethylamin, wenn das Destillat in HCl aufgefangen und darauf mit NaOH -Lsg. destilliert wurde. Wenn dagegen das erste in HCl aufgefangene Destillat nach dem Eindampfen mit $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Lsg. destilliert wurde, trat kein Trimethylamin auf. Auch behauptete ARNDT, Cholin sei eine flüchtige Base. Vf., wie auch WURTZ, fand, daß Cholin nicht flüchtig ist. Beim Sd. der verd. wss. Lsg. tritt keine Zers. ein, erst die sd., stark konz. Lsg. liefert Trimethylamin u. Glykol, bezw. Äthylenoxyd. Daneben entsteht ein Körper, der Aldehydrk. giebt und einen scharfen Geruch besitzt. Glykole liefern nun nach WURTZ schon beim bloßen Erhitzen unter Austritt von W. Aldehyde. Der hierbei erwartete Acetaldehyd trat jedoch nicht auf. Bei der Destillation von völlig trockenem, reinem Cholin wurden im Destillat gefunden: Cholin, ein aldehydartiger Körper und eine Base, deren Pt-Doppelsalz bei 211—212° schm.; in der Retorte blieb wenig dickes, braungelbes Öl zurück. Cholin entsteht nach WURTZ im Destillat durch Rückbildung aus Äthylenoxyd u. Trimethylamin. Die zweite Base ist vielleicht mit Neurin identisch.

Verhalten von Cholin gegen HNO_3 . O. SCHMIEDEBERG und E. HARNACK erhielten durch Einw. von konz. HNO_3 auf Cholin neben anderen Prodd. Muscarin, das giftige Pinzip des Fliegenpilzes, die Verb. $\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{C}_2\text{H}_4\text{ONO}$, dagegen entstand durch Einw. von verd. HNO_3 auf Cholin. Die Beobachtungen Vfs. betr. der Pt- und Au-Verb. des Muscarins stimmen mit denen von SCHMIEDEBERG und HARNACK überein. Dagegen erwiesen sich die federbartartig gruppierten Krystalle, die sich aus Muscarinplatinchlorid ausschieden, nicht als Muscarinsalz, sondern als *Salpetrigsäure-Cholinätherplatinchlorid* (mit 2 aq.), F. 223—224°. Die entsprechende AuCl_3 -Verb., hellgelbe Nadeln, schm. bei 240° und ist wasserfrei. — Bei Einw. von HNO_3 von D. 1,18 werden mit PtCl_4 außer Muscarinplatinchlorid und Salpetersäure-Cholinäther-

platinchlorid aus der Mutterlauge noch grofse, glänzende, nicht verwitternde Krystalle erhalten, die von SCHMIEDEBERG und HARNACK als ein Nitrooxäthyl dimethylamin-platinchlorid mit 2 Mol. aq. angesehen wurden; indes stimmen die Analysen Vfa. nicht mit der Formel überein.

Muscarin a. aus Fliegenpilzen wurde von JUNG aus mehreren Zentnern Fliegenpilzen nach dem Verf. von SCHMIEDEBERG und KOPPE hergestellt. Ausbeute 350 g eines schwefelgelben Pulvers, das nur wenig Muscarinchlorid lieferte. Schwefelsaures Muscarin von E. MERCK enthält gar kein Muscarin, sondern nur unreines Cholinsulfat.

b. Aus Cholin durch Einw. von HNO_3 (D. 1,4). Die Beobachtungen von SCHMIEDEBERG und HARNACK wurden bestätigt. Aus Muscarinchlorid aus Cholin und Acetanhydrid entstand eine Verb., deren Pt-Salz, Oktaëder, bei $228-229^\circ$ schm. Benzoylchlorid lieferte eine Verb. von gleichem F. und Habitus. Durch beide Mittel wird W. entzogen; es entsteht entweder eine Verb., die an Stelle der Gruppe $\text{CH}(\text{OH})$, im Muscarin die Gruppe COH besitzt, oder, was wahrscheinlicher ist, ein Muscarin-anhydrid unter Austritt von H_2O aus 2 Mol. Muscarin. Das PtCl_4 -Salz hätte dann die Formel:



Aus Muscarinchlorid und Phenylhydrazin erhielt Vf. keine Verb., wie BERLINERBLAU (Ber. 17. 537) angegeben hat; es trat keine Rk. ein.

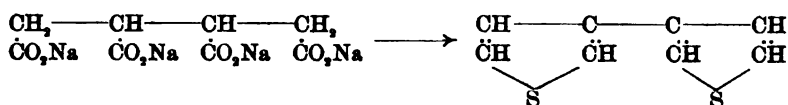
Aus Monochloracetal und Trimethylamin hatte BERLINERBLAU die Base: $\text{OHN}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{COH}$ dargestellt. Durch Addition von Trimethylamin u. Monochloracetal entstand in Übereinstimmung mit BERLINERBLAU *Muscarindiäthylätherchlorid*, dessen PtCl_4 -Verb. wasserfrei oder mit 1 Mol. aq. kryst. erhalten werden kann. Nebenher soll durch Verseifung des Muscarinäthers die oben erwähnte Base entstehen. Auch diese wurde vom Vf. durch das wasserfreie AuCl_3 -Salz, kompakte, gelbe Nadeln, charakterisiert. Es gelang ferner, durch das Verhalten gegen Hydroxylamin und Phenylhydrazin nachzuweisen, daß die Verb. thatsächlich eine Aldehydgruppe enthält.

Isomuscarin nach BODE (89. II. 747). Aus Trimethylaminäthylenbromid wurde mittels Ag_2O Neurin gewonnen, Neurinchlorid mit HClO behandelt und die Leg. des Trimethylmonochloroxäthylammoniumchlorids in PtCl_4 -Doppelsalz verwandelt, aus dem Trimethylmonochloräthylammoniumchlorid gewonnen wurde. Dieses wurde durch Ag_2O in Trimethyldioxäthylammoniumchlorid (Isomuscarinchlorid) verwandelt.

Aus den von HANS MEYER angestellten physiologischen Vergleichen aller vier Muscarine geht zunächst die Richtigkeit der BÖHM'schen Angaben über natürliches u. synthetisches Muscarin hervor. Letzteres bewirkt ausserdem maximale Myose bei der Vogelpupille, natürliches dagegen nicht. Das nach BERLINERBLAU dargestellte Präparat war ohne Einfluß auf das Froschherz und Katzenauge und verhält sich physiologisch wie die meisten Ammoniumbasen. Natürliches u. synthetisches Muscarin sind hiernach nicht mit einander identisch, u. BERLINERBLAU's Base hat mit beiden nichts zu thun. Über die physiologische Wirkung des Isomuscarins hat H. MEYER (a. a. O.) berichtet. (Arch. der Pharm. 232. 261—306. Marburg. Pharm. Inst. d. Univ.)

HEFELMANN.

K. Auwers und Titus V. Bredt, Über Dithienyle. Wie aus bernsteinsäurem Natrium mit Phosphortrisulfid nach der VOLHARD-ERDMANN'schen Rk. Thiophen gewonnen wird, so bildet sich aus den Butantetracarbonsäuren, die man als Di-Bernsteinsäuren auffassen kann, ein Di-Thiophen, das $\beta\beta$ -Dithienyl:



Der Versuch wurde mit den Natriumsalzen bei der Butantetracarbonsäure (F. 189° u. F. 236°) durch Erhitzen mit Phosphortrisulfid genau nach ERDMANN's Vorschrift (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 1114) ausgeführt. Das $\beta\beta$ -Dithienyl, welches dabei in einer Ausbeute von 10% der Theorie entsteht, krystallisiert in weissen, glänzenden Blättchen mit bläulicher Fluoreszenz, F. 132°. Es ist ll. in Ä., Bzl., Chlf. u. CS₂, zl. in Essigester und Aceton, k. A., wl. in k. Eg. u. Lg. In konz. Schwefelsäure löst es sich mit leuchtend gelber Farbe und wird durch Wasserzusatz unverändert wieder ausgefällt. Die Substanz ist leicht flüchtig. *Tetrabrom- $\beta\beta$ -dithienyl*, C₈H₂Br₄S₂. Das Dibromderivat wurde in reinem Zustande nicht dargestellt, die Tetrabromverbindung scheidet sich beim Zufügen von Br in Eg. zur erwärmten essigsäuren Lösung des Dithienyls aus. Glänzende, weisse Nadeln aus Eg., F. 137—138°, ll. in Ä., wl. in A., zl. in w. Eg. *Hexabrom- $\beta\beta$ -dithienyl*, C₈Br₆S₂, entsteht sofort, wenn man das Tetrabromderivat mit einigen Tropfen Br übergießt. Kurze derbe Prismen, aus sd. Eg. oder Bzl., F. 183°, zl. in Ä., wl. in Eg., swl. in sd. A.

Außer dem hier beschriebenen $\beta\beta$ -Dithienyl sind noch zwei andere Dithienyle bekannt. NAHNSEN erhielt beim Durchleiten von Thiophen durch glühende Röhren ein Produkt vom F. 83° (Hexabromderivat 255°), TÖHL bei der Einw. von rauchender Schwefelsäure auf Thiophen ein solches vom F. 33°, welches wie jenes mit Isatin und Schwefelsäure eine violettblaue Färbung giebt und überhaupt große Ähnlichkeit mit dem NAHNSEN'schen Präparat aufweist. Vf. haben zur Vergleichung beide Präparate von neuem dargestellt.

Dibromderivat des Töhl'schen Dithienyls; perlmutterglänzende Blätter aus sd. A., F. 142—143°, *Tetrabromderivat*, glänzende Nadeln, F. 139—140°, *Hexabromderivat* F. 257°. Das TÖHL'sche Dithienyl ist demnach unzweideutig von dem $\beta\beta$ -Dithienyl verschieden. Die Isomerie beider Körper wurde noch durch kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung bestätigt.

Das Dithienyl von NAHNSEN konnte durch fraktionierte Krystallisation in verschiedene Produkte zerlegt werden; es ist ein Gemisch von mindestens zwei isomeren Dithienylen, dem TÖHL'schen, welches man wohl als $\alpha\alpha$ -Dithienyl ansehen darf, und der $\beta\beta$ -Verbindung. Ob das Produkt als dritten Bestandteil vielleicht noch das $\alpha\beta$ -Produkt enthält, muß dahingestellt bleiben. (B. Dtsch. chem. Ges. 27. 1741—47. 9/7. [25/6.] Heidelberg. Univ.-Lab.) MEYER.

Garros, Prunose. Vf. hat eine neue Pentose dieses Namens durch Verzuckerung des Pflaumengummis dargestellt. Dieselbe unterscheidet sich vollständig von den schon bekannten Pentosen. Sie schm. im wasserfreien Zustande bei 151—152°. Während die Arabinose immer wasserfrei krystallisiert, ob sie sich aus absolutem oder wasserhaltigem A. abscheidet, muß die Prunose aus absolutem A. und im Vakuum krystallisieren, um wasserfrei zu sein und bei der angegebenen Temperatur zu schm. Auch das Drehungsvermögen ist von dem anderer Zucker verschieden. (Bull. Soc. Chim. Paris. [3.] 11. 595. 5/7. [8/6.*].) SACHSSE.

Wilhelm Adolphi, Zur Kenntnis des Espenteers. Birken- und Espenteer erwiesen sich als Desinfektionsmittel weniger wirksam als Fichtenholztee, den NENCKI als Desinfizienz empfohlen hatte. In den Phenolen des letzteren fanden NENCKI u. SIEBER nur Brenzkatechinderivate (Guajakol u. dessen Homologe), in den Phenolen des Birkenteers wies PFRENGER sowohl einwertige Phenole (Phenol, Kresol und Xylenol) wie auch zweiwertige Phenole (Guajakol und Kresol) nach. Der Espenteer von Populus tremula wird in Zentralrussland fabriziert MARKOWNIKOFF fand in

Espenteeren 11—35,5% Phenole; NENCKI und SREBER unters. einen Espenteer mit 10% Essigsäure, dessen bei 260° sd. Anteile, mit $K_2Cr_2O_7$ -Lsg. geschüttelt, leicht in Coerulignon übergangen, was auf der Ggw. von Pyrogallolderivaten beruht. Buchen- und Espenteer enthalten dreiwertige Phenole, die in Birken- und Fichtenholzteer nicht vorkommen. — Der vom Vf. unters. Teer stammte aus Nishni-Nowgorod und stellte eine schwarze, ölige, fast schmierige Fl. von eigentümlich unangenehmem Geruch dar, die von Krystallfittern durchsetzt war, die keine Pimarsäurereaktion gaben. Der Espenteer ist fast völlig l. in absol. A. und Aceton, während 95% A., Chlf., Bzl. und PAe. nur unvollkommen lösten. Alkali löst leicht und vollständig. Die Lsg. von 1 Teil Teer in 3 Tln. 5%iger NaOH-Lsg. erstarrt schon bei Zimmertemperatur zu einer ziemlich festen M. D¹⁶. 1,0586. Säuregehalt, auf Essigsäure berechnet, 4,4%. Die Rkk. des Espenteers, verglichen mit denen des Fichten- und Birkenteers, sind folgende:

	Fichtenteer.	Birkenteer.	Espenteer.
Wss. Lsg. mit FeCl ₃	Rot	Grün	Rot
Wss. Lsg. mit Anilin HCl	Rot	Gelblich	Rot
Wss. Lsg. mit Kalkwasser	Rötlichbraun	Rotbraun	Rotbraun
PAe.-Extrakt	Grünlich	Farblos	Farblos

In die alk. Waschwässer des Teers gingen über: Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Valeriansäure und Capronsäure. Die KW-stoffe des Teers, welche zwischen 100 und 340°, in der Hauptmenge zwischen 210 und 260° übergangen, enthalten Paraffin. Die Phenole siedeten zwischen 200 und 290°, und zwar siedete mehr als die Hälfte zwischen 250 und 270° (Pyrogallussäure-Dimethyläther hat K. 253°, Methylpyrogallussäure hat K. 265°). Die Fraktionen bis 230° gaben mit FeCl₃ Brenzkatechinreaktion, während die höheren Fraktionen Pyrogallolreaktion zeigten und sich in alkal. Lsg. rasch tiefschwarz färbten. Die Phenole wurden über die Pikrate hinweg gereinigt. Aus der Fraktion von 200—230° wurde ein reineres Gemisch vom K. 202—228° gewonnen, dessen Hauptanteil bei 212° sd. Das niedrigst siedende Phenol erwies sich als Guajakol. — Die Unters. blieb unvollendet. (Arch. der Pharm. 232. 321—28. St. Petersburg. Inst. f. Exp. Medizin. NENCKI's Lab.) HEFELMANN.

A. Bach, *Beruht die Veränderung des Phenols durch das Licht auf der Bildung von Wasserstoffsuperoxyd?* Bekanntlich nimmt reines Phenol unter der Einw. des Lichtes u. der Luft allmählich eine rote bis braune Färbung an, welche nach KOHN und FRYER auch auftritt, wenn man Phenol mit Wasserstoffsuperoxyd behandelt. RICHARDSON (93. II. 199) glaubte, daraus schließen zu sollen, daß die Veränderung des Phenols durch Luft u. Licht auf der Bildung von Wasserstoffsuperoxyd beruhe, um so mehr, als letzteres in dem Reaktionsprodukt deutlich nachweisbar war. Im Verlaufe seiner Unters. über die Zers. der Kohlensäure unter dem Einflusse der Sonnenstrahlung hat sich Vf. mit der Frage beschäftigt, ob die Fähigkeit gewisser Substanzen, unter der kombinierten Einw. von Licht und feuchter Luft Wasserstoffsuperoxyd zu liefern, durch die Zers. von Kohlensäure in dem Sinne der vom Vf. früher aufgestellten Hypothese (vgl. 94. I. 576) erklärt werden könne. Die Versuche in dieser Richtung haben bisher ein negatives Resultat gehabt, liefern aber Anhaltspunkte dafür, daß die Ursache der Zers. des Phenols nicht so einfach ist, wie sie sich RICHARDSON denkt. Läßt man einerseits Licht und Feuchtigkeit auf Phenol mit Ausschluss der Luft in Kohlensäureatmosphäre und andererseits bei Gegenwart von Luft mit Ausschluss der Kohlensäure einwirken, so ergibt sich das überraschende Resultat, daß sich das Phenol im ersteren Falle außerordentlich schnell (schon nach 10—15 Min.) rot färbt, während es bei Ausschluss der

Kohlensäure erst nach Verlauf von drei Tagen eine schwach bräunliche Färbung zeigt. Die Details der Versuchsanstellung mögen hier übergangen werden. Bei der Prüfung des Inhaltes der Kolben, in welchen die Versuche angestellt wurden, ergab sich nun, daß bei Ggw. von Kohlensäure keine Spur von Wasserstoffsuperoxyd entstanden war, trotzdem die Rotfärbung überraschend schnell eintreten war, während bei Ggw. von Luft alle für H_2O_2 charakteristischen Reaktionen deutlich auftraten. Genau ebenso liegen die Verhältnisse auch bei der Zersetzung des Äthers und des Terpentins. Es ergibt sich also, daß das Phenol unter der kombinierten Einw. von Licht und Feuchtigkeit sich bedeutend schneller in einer luftfreien Atmosphäre von Kohlensäure färbt, als in Luft bei Ausschluss der Kohlensäure, und ferner, daß die Veränderung des Phenols nicht auf der Bildung von Wasserstoffsuperoxyd beruht. (Mon. scient. [4.] 8. 1894. 508—10. [6/3.] Paris. Collège de France.) MEYER.

G. Dacomo, *Chemische Funktion der Filizsäure*. (Gaz. chim. ital. 24. I. 511 bis 523. — C. 94. II. 279.) ARENET.

B. König und St. v. Kostanecki, *Über einige Derivate der Oxyxanthone und über das Makturin*. Gleich den gelben Pflanzenfarbstoffen liefern auch die Oxyxanthone leicht Bromsubstitutionsprodd. Es wurden dargestellt: *Dibrom-1-oxyxanthon*, $C_{11}H_7Br_2O_2(OH)$, F. 222°, und die isomeren *Dibrom-2-, -3- und -4-oxyxanthone*, F. 207°, 269—272° und 274—276°, sowie *Dibrom-(1,3)-dioxyxanthon*, $C_{11}H_6O_2Br_2(OH)_2$, F. 245°, *Dibromoxanthon*, $C_{11}H_6Br_2O_4$, F. 280°, und *Dibromoxanthonmonomethyläther*, $C_{11}H_6Br_2O_4(OC_2H_5)(OH)^1$, F. 196°. (1,6)-Dioxyxanthon giebt ein bei 280° schm. *Tetrabromsubstitutionsprodukt* der Zus. $C_{11}H_4Br_4O_4$. Von den vier Monoxyxanthonen wurden die *Benzoylverbindungen*, $C_{11}H_6O_2(OCOC_6H_5)_2$, dargestellt; F. der Benzoyl-1-, -2-, -3- und -4-oxyxanthone ist 206,5°, 151°, 147°, 172°. Das Makturin giebt ein *Pentabenzoylmakturin*, $C_{11}H_5O(CO_2C_6H_5)_5$, F. 155—156°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 1894—97. 23/7.) BODLÄNDER.

K. Auwers und C. Beger, *Anwendung der Friedel-Crafts'schen Reaktion auf Thiophenoläther*. Der als Ausgangsmaterial dienende Äthyläther des Thiophenols wurde durch Digestion von Thiophenol mit Jodäthyl u. alkohol. Kali im geschlossenen Rohr dargestellt. K. 200—205°. *Sulfäthylbenzophenon*, $C_6H_5S.C_2H_5.CO.C_6H_5$. 1 Tl. Thiophenoläther u. 1 Tl. Benzoylchlorid werden mit 2 Tln. Schwefelkohlenstoff verdünnt u. unter Kühlung mit 1 Tl. Aluminiumchlorid versetzt. Nach einigem Stehen erhitzt man auf 30—40°, destilliert den Schwefelkohlenstoff ab und zers. den Rückstand mit W. Das ausgeschiedene Keton, F. 82—83°, bildet weiße Prismen aus A. Mit salzsaurem Hydroxylamin in alkoholisch-alkalischer Lsg. entsteht ein Gemisch zweier stereoisomerer Oxime, welche man durch fraktionierte Fällung mit W. voneinander trennt. Die erste Fraktion besteht zum größten Teil aus dem hochschmelzenden Isomeren, F. 133—134° (aus Essigester), derbe, glasglänzende Prismen; das niedrig schmelzende krystallisiert in feinen Nadeln, F. 96°. Beide Oxime sind in allen üblichen Lösungsmitteln, mit Ausnahme des Lg., ll. Sie sind ziemlich gleich beständig; mit trockenem HCl-Gas entstehen die Chlorhydrate. Bei langem Kochen in alkohol. Lsg. verwandelt sich das Oxim, F. 134°, z. Tl. in das Isomere, eine teilweise Umlagerung erleiden beide beim Erhitzen mit A. auf 100° im Rohr. Acetylverbindung des höher schm. F. 99—100°, des niedrig schm. F. 58—60°. — Die Konfiguration der isomeren Oxime wurde nach der HANTZSCH'schen Methode bestimmt. Die Umlagerung des Oxims, F. 134°, mittels Phosphorpentachlorid ergab das *Sulfäthylbenzoesäureamid*, F. 158°, welches bei der Verseifung *Sulfäthylbenzoesäure*, F. 146°, lieferte, woraus für das Oxim die Konfiguration eines Antisulfäthylbenzophenonoxims folgt. Das Oxim, F. 96°, ergab bei der Umlagerung der *Benzoësäuresulfäthylamid*, F. 145°, dessen Verseifung Benzoesäure und *Sulfäthylamin* lieferte,

welches als Acetylverbindung, F. 108—110°, isoliert wurde. Das niedriger schm. Oxim ist also als Synsulphäthylbenzophenonoxim aufzufassen.

Sulphäthylacetophenon, $C_6H_5S.C_6H_4.CO.OH$, entsteht durch Kondensation des Thiophenoläthers mit Acetylchlorid. Atlasglänzende Blättchen, F. 43,5°. Oxim: lange, dünne Nadeln, F. 91°.

Sulphäthylbenzoesäureamid, $C_6H_5S.C_6H_4.CO.NH_2$, aus Thiophenoläther, Harnstoffchlorid u. Aluminiumchlorid in CS_2 -Lsg., F. 169—170°, ll. in Eg., A. u. Ä., wl. in Bzl. Durch Verseifen mit alkohol. Kali erhält man *Sulphäthylbenzoesäure*, F. 146°, identisch mit der S., welche man bei der Spaltung des Umlagerungsproduktes des hochschmelzenden Sulphäthylbenzophenonoxims (s. o.) erhält.

Sulphäthylbenzoesäurethioanilid, $C_6H_5S.C_6H_4.CS.NH.C_6H_5$, aus Thiophenoläther, Phenylsenfö u. Aluminiumchlorid, bildet goldgelbe, glänzende Blättchen, F. 140—141°, wl. in k. A. u. Lg., ll. in den meisten anderen organischen Lösungsmitteln. Bei der Oxydation des Thioanilids, nach JACOBSON, mit Ferricyankalium in alkalischer Lsg. entstand das erwartete *Sulphäthylbenzenylamidophenylmerkaptan*:



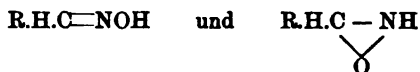
weiße Nadelchen aus A., F. 101—102°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 1733—41. 9/7. [25/6.] Heidelberg. Univ.-Lab.) MEYER.

G. Périer, *Neue metallorganische Verbindungen*. Vf. hat frühere Unters. (93. II. 199) fortgesetzt, indem er die folgenden Verbb. mit Chloraluminium beschreibt. *Chloraluminium und Acetanilid*. Man erhitzt 2 Mol. des Anilids mit 1 Mol. des wasserfreien Chlorids entweder für sich oder mit Schwefelkohlenstoff, wobei man ein gelbliches Öl erhält, das später fest wird. Die Verb. zersetzt sich leicht in ihre Komponenten u. hat die Zus. $(C_6H_5ON)_2Al_2Cl_6$. In ähnlicher Weise erhält man auch eine Verb. von *Chloraluminium und Butyranilid*, $(C_{10}H_{11}ON)_2Al_2Cl_6$. *Chloraluminium und Aceto-p-toluidin* geben ebenfalls eine ölige, später fest werdende Verbindung, $(C_8H_9ON)_2Al_2Cl_6$, die sich aber schon an der Luft sehr leicht verändert. Auch mit m-Bromaceto-p-toluidin und Chloraluminium hat Vf. eine Verb. $(C_8H_9BrON)_2Al_2Cl_6$ dargestellt, die sich ebenfalls sehr leicht zers. Eisenchlorid scheint sich diesen organischen Verbb. gegenüber wie Aluminiumchlorid zu verhalten. (C. r. 119. 90—92. [2/7.*].) SACHSE.

A. Hantzsch, *Über Stereoisomerie bei Diazoverbindungen und die Natur der „Isodiazokörper“*. Die geometrisch-isomeren Kohlenstoff-, Kohlenstickstoff- und — ihre Existenz vorausgesetzt — die geometrisch-isomeren Stickstoffverbindungen mit Doppelbindung lassen sich in eine genetische Reihe bringen:

1. Cis-Reihe	2. Syn-Reihe	3. Syn-Reihe
R.C.H	R.C.H	R.N
R.Ö.H	R.Ñ	R.Ñ
Trans-Reihe	Anti-Reihe	Anti-Reihe
R.C.H	R.C.H	R.N
H.Ö.R	Ñ.R	Ñ.R.

Repräsentanten der zweiten Reihe sind die Oxime, der dritten die Diazoverbb. Zwischen beiden Körperklassen: $R.(CH):N.OH$ und $R.(N):N.OH$ besteht eine weitgehende Analogie. Bekanntlich haben bei der Diskussion der Struktur der Oxime, abgesehen von der eigentlichen Nitrosoformel, die beiden Formeln:



eine Rolle gespielt. Die letztere, die Iso-Formel, glaubte man denjenigen Oximen zuerteilen zu müssen, welche bei der Alkylierung Ä. erzeugten, welche das Radikal unzweifelhaft am Stickstoff gebunden hielten. Diese Folgerung erwies sich als ein Trugschluß, als sich zeigte, daß fast alle „Isooxime“ je nach den Bedingungen sowohl Sauerstoff- als auch Stickstoffäther, häufig sogar beide Ä. nebeneinander erzeugen. Man konnte also aus der Stellung des eingeführten Alkyls in keiner Weise auf die Stellung des ursprünglich vorhandenen Wasserstoffs schließen: das Isooxim verhält sich bei der Alkylierung tautomer. Diese Tautomerie verschwindet, wenn man bei den Reaktionsbedingungen das W. prinzipiell ausschließt (durch Phenylisocyanat oder Essigsäureanhydrid). Es wurde ferner nachgewiesen, daß sowohl die gewöhnlichen, als auch die „Iso“-Oxime zwei isomere Sauerstoffäther, u. zwei isomere Acetate liefern, deren Isomerie nur eine räumliche sein kann. — Für die Diazoverbb. kommen zwei Formeln in Betracht, nämlich:

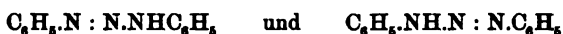


Erstere entspricht den echten Oximen, letztere den eigentlichen Nitrosoverbb. Die sogen. Nitrosaminformel 2. hat neuerdings durch die Unters. von PECHMANN, BAMBERGER und SCHRAUBE u. SCHMIDT besondere Bedeutung erlangt. Die beiden letzteren Forscher (94. I. 627) glauben den positiven Beweis für die Auffassung der sogen. „Isodiazkörper“ als Nitrosamine erbracht zu haben. HANTZSCH hebt zunächst zwei theoretisch schwache Punkte ihrer Auffassung hervor. Es ist unwahrscheinlich, daß das Isodiazobenzolkalium, $C_6H_5.NK.NO$, resp. das Paranitroderivat, das Metallatom am Stickstoff gebunden hält, daß also bei der Umwandlung des echten Diazobenzolkaliums, welche sich bei niedriger Temperatur in wss. Lsg. vollzieht, in die Isoform das Kalium vom Sauerstoff zum Stickstoff wandern sollte, obwohl es zu letzterem doch nur eine minimale Affinität hat. Das zweite Bedenken richtet sich gegen die angeblich nachgewiesene Existenz von strukturisomeren Salzen überhaupt. Es hat sich bisher überall gezeigt, daß Isomerie nie aufgefunden ist und deshalb nicht zu bestehen scheint, wenn die Ursache der Isomerie in der Verschiedenheit der Bindungsweise einer als Ion abdissoziierbaren Gruppe (H oder Me) beruhen würde. Salze einer tautomeren Substanz bestehen ebenso wenig, als diese Substanz selbst, in zwei strukturisomeren Formen. Eine Verschiedenheit derartiger Verbb. ist auf Stereoisomerie zurückzuführen. Der Beweis, den SCHRAUBE und SCHMIDT für die Nitrosaminstruktur ihrer Isodiazverbindungen erbringen, stützt sich darauf, daß aus Alkalisalzen der Isodiazobenzole bei der Alkylierung Stickstoffäther, $R.NCH_3.NO$, entstehen. Dieser Beweisführung liegt nach HANTZSCH derselbe Irrtum zugrunde, welcher seiner Zeit für die Auffassung der „Iso“-Oxime verhängnisvoll wurde, daß nämlich die Natur des erhaltenen Alkylderivates für die Konstitution der ursprünglichen Verbb. bestimmend sei.

Die Isodiazkörper geben nicht nur alkylierte, sondern auch acylierte Nitrosamine; letztere bilden jedoch bei der Verseifung in alkalischer Lsg. nicht die Isodiaz-, sondern Diazoverbb. zurück, was um so auffälliger ist, als gerade die Isoverbindungen die in alkal. Lsg. begünstigten Isomeren darstellen. Wie BAMBERGER vermutet u. PECHMANN nachgewiesen hat, können aus Isodiazverbindungen sowohl Nitrosamine, als auch Diazoäther erhalten werden. Dasselbe Nitroisodiazobenzol, welches nach SCHRAUBE u. SCHMIDT als Kaliumsalz den „Stickstoffäther“ $C_6H_5.NO_2.NCH_3.NO$ erzeugt, bildet nach PECHMANN als Silbersalz einen „Sauerstoffäther“, einen echten Nitrodiazobenzolmethyläther, $C_6H_5.NO_2.N : N.OCH_3$. Gewisse Diazoverbindungen (die der Isoreihe) reagieren also tautomer, genau wie gewisse Oxime. Wie das Isobenzaldoxim als K-Salz einen Stickstoffäther, als Silbersalz einen Sauerstoffäther liefert, genau so verhält sich das freilich noch nicht im freien Zustande isolierte Isodiazobenzol u. dessen wirklich isoliertes Paranitroderivat. Die Nitros-

aminformel der Isodiazokörper ist daher nicht bewiesen. Der angebliche Beweis ihrer Natur als Nitrosamin reduziert sich auf den Nachweis, daß Isodiazokörper nicht nur im Sinne der Hydroxylform als Diazoverbindungen, sondern unter gewissen Bedingungen, d. h. bei der Alkylierung, auch im Sinne einer Nitrosaminform zu reagieren vermögen. Die sog. „Nitrosaminformel“ hat den Charakter einer tautomeren Nebenform. Das Verhalten der Isodiazoverbindungen vermag sie nicht zu erklären.

HANTZSCH wendet sich nun zu den weiteren Beweisen für die Strukturidentität von Diazo- und Isodiazoverbindungen. Im Verein mit FRED. M. PERKIN ist es ihm gelungen, die Existenz isomerer Diazoamidverbindungen darzuthun, welche nicht auf den „Nitrosamintypus“ der Isodiazokörper bezogen werden können, einfach aus dem Grunde, weil die beiden aus dieser Auffassung resultierenden Formeln, nämlich:



nicht verschieden, sondern identisch sind. Die neu aufgefundenen Diazoamidverbindungen gleichen den echten Diazosalzen hinsichtlich ihrer bis zur Explosivität gesteigerten Zersetzlichkeit u. ihrer Fähigkeit, direkt Farbstoffe zu bilden, während die bekannten Diazoamidverbindungen, welche viel beständiger sind und direkt keine Farbstoffe bilden, den Isodiazoverbindungen gleichen. Könnte man nun für die letzteren allenfalls die Formel $\text{C}_6\text{H}_5\text{.N} \text{---} \text{N.C}_6\text{H}_5$ aufstellen — obwohl man damit frei-



lich den Nitrosamintypus für die Isoreihe aufgeben würde — so liegen die Verhältnisse ganz unzweifelhaft beim diazobenzolsulfosauren Kalium. Dasselbe existiert, wie Vf. gefunden hat, in zwei isomeren, zweifellos strukturidentischen Formen, von denen die eine das Verhalten der echten, die andere das der Isodiazoverbindungen zeigt. Das aus Diazosalzen u. Kaliumsulfid primär entstehende Salz ist das neue Isomere; es ist dunkler, orangefarbig und leichter l., es ist labil, sogar explosiv u. geht unter gewissen Bedingungen in das zweite, sekundäre Salz über; es zeigt aber, als wichtigste Rk., das typische Verhalten der echten Diazokörper; er verbindet sich mit Phenolen in alkalischer Lsg. zu Azofarbstoffen, genau wie das Diazosalz, aus welchem es erhalten wird, und in welches es übrigens auch leicht zurückverwandelt werden kann. Gerade diese glatte Umwandlung des primären in das sekundäre Salz widerspricht der Annahme der Strukturverschiedenheit beider Salze im Sinne der Formeln:



durchaus. Die beiden Isomeren sind ohne Zweifel strukturidentisch, u. hiermit fällt die Nitrosaminformel der Isodiazokörper. Es bestehen also strukturidentische Diazo- und Isodiazoverbb. von der Form $\text{C}_6\text{H}_5\text{.N : N.X}$.

Diazo- und Isodiazoverbb. müssen demgemäß stereoisomer sein:



Syndiazoverbb. (echte Diazoverb.) Antidiazoverbb. (Isodiazoverb.)

Sie repräsentieren damit überhaupt die ersten stereoisomeren Stickstoffverbb., bei denen der Stickstoff allein das die Stereoisomerie veranlassende Element ist.

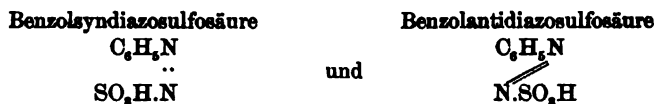
Für die Bestimmung der Konfiguration kommt nun in erster Linie die Farbstoffbildung in Betracht, welche nur die echten Diazoverbindungen eingehen. Die Beobachtung BAMBERGER's, daß die Farbstoffbildung in einer anfangs farbstoffgebenden, alkalischen Diazolsg. allmählich verschwindet, erklärt sich dadurch, daß durch den Einfluß des Alkalis aus der Syndiazoverbindung die alkalistabile Antidiazoverbindung durch Drehung gebildet wird. Damit ist zugleich nachgewiesen, daß eine der

technisch wichtigsten Operationen auf stereochemischer Grundlage beruht. Wenn das „Isodiazonaphthalin“ nach BAMBERGER auffallenderweise nicht mit Ketonen reagiert, wie es seiner ihm zuerteilten Nitrosaminformel nach unbedingt zu erwarten wäre, so beweist das im Sinne der neuen stereochemischen Auffassung eben nur, daß den Antidiazokörpern jede Art von „Kuppelungserscheinungen“ abgeht. Für die Konfigurationsbestimmung der Diazverbindungen ist ferner maßgebend der intramolekulare Zerfall. Nach dem an den Oximen erprobten Prinzip der intramolekularen Rk. räumlich benachbarter Gruppen können nur diejenigen der Syn-Reihe im Sinne des Schemas $C_6H_5.N:N.X = C_6H_5.X + N_2$ zerfallen. Diesen Bedingungen entsprechen die echten Diazverbindungen mit ihrer allgemein bekannten typischen Zersetzungsreaktion. Umgekehrt werden alle für die Antidiazverbindungen typischen Zersetzungen durch die Tendenz des Moleküls bestimmt, in zwei Moleküle mit je einem Stickstoffatom auseinander zu fallen. Hieraus erklärt sich sofort BAMBERGER's Beobachtung, daß Nitrosobenzol nur aus „Isodiazverbindungen“ entsteht, daß ferner echte Nitrosaminderivate, welche bekanntlich in Amine und salpetrige S. gespalten werden können, ebenfalls nur aus „Isodiazverbindungen“ gebildet werden. — Eine sehr einfache Konfigurationsbestimmung wird sich schließlich auf die Tatsache gründen lassen, daß die gewöhnlichen, die Syndiazverbindungen, durchweg zersetzlicher sind, leichter explodieren, als die Antidiazverbindungen.

Als Syndiazverbindungen sind nach den gegebenen Entwicklungen zu betrachten alle Salze der Diazverbindungen mit Mineralsäuren, das aus saurer Leg. primär gebildete Diazbenzolhydrat, resp. seine Metallsalze, die primär entstehenden Diazoamidverbindungen und die Salze der Diazbenzolsulfosäure. Antidiazverbindungen sind: das bisherige „Isodiazbenzolhydrat“, welches ebenfalls nur in Form von Salzen bekannt ist, die für „p-Nitrophenylnitrosamin“ und „Nitrosonaphthylamin“ gehaltenen Hydrate des Paranitrodiazobenzols und Diazo-β-naphthalins, der aus Nitrodiazobenzolsilber von PECHMANN gewonnene Methyläther u. wahrscheinlich alle analog gewonnenen Sauerstoffäther der „Isoreihe“, endlich die gewöhnlichen Diazoamidverbindungen und die stabilen Salze der Benzoldiazosulfosäure. Diese Zusammenstellung zeigt, daß die Antidiazreihe im allgemeinen die säurestabilen, als Säuresalze beständigen, die Syndiazreihe die alkalistabilen, als Metallsalze beständigen Formen umfaßt. Die Bedingungen der Konfigurationsänderungen hängen also erstens ab von der Natur des mit der Diazgruppe verbundenen Restes X, zweitens aber auch von der Natur des aromatischen Radikales. Die sogen. „spontanen“ Übergänge stereoisomerer Diazverbindungen erinnern vollkommen an die analogen Erscheinungen bei den Aldoximen. In beiden Körperklassen sind die Synverbindungen in wässerig-saurer Leg. stabil, während die Antiverbindungen beim Übergange von alkalischer in saure Leg. die Tendenz zeigen, ihre Konfiguration zu ändern. Bei diesen Umwandlungen ist bemerkenswert, daß verdünnte Säuren stets rascher „umdrehen“, als verdünnte Alkalien, eine Erscheinung, welche jedenfalls auf Grund der Dissociationstheorie zu erklären ist, und ferner, daß diese Umdrehungen bei den Diazverbindungen stets noch leichter verlaufen, als bei den entsprechenden Oximen, was Vf. aus dem Fehlen des „isomerieerhaltenden“ Kohlenstoffes bei jenen erklären möchte. — Nach der Auffindung stereoisomerer Diazverbindungen ist auch die Möglichkeit gegeben, entsprechende Azverbindungen zu finden, welche in der Kohlenstoff-Stickstoffreihe den Anilverbindungen entsprechen würden, obwohl den beiden letzteren Körperklassen das leicht bewegliche, substituierbare Radikal fehlt, durch dessen Änderungen eben die Stabilität u. dadurch wieder die Konfigurationen verändert werden kann. Daher ist der Nachweis stereoisomerer Anile erst vor kurzem durch v. MILLER und PLÖCHL (S. 98), derjenige stereoisomerer Azokörper überhaupt noch nicht mit Sicherheit erbracht worden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 1702—25. 9/7. [21/6].)

MEYER.

A. Hantzsch, Über stereoisomere Salze der Benzoldiazosulfosäure. Die Benzoldiazosulfosäure tritt in Form ihrer Salze in zwei stereoisomeren Konfigurationen auf (s. vorstehendes Ref.):



Benzolsyndiazosulfosaures Kalium, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{SO}_3\text{K} + \text{H}_2\text{O}$, wird am besten unter folgenden Bedingungen erhalten: Diazobenzolnitrat, aus je 1 g Anilin, 4 g 50% ig. Salpetersäure und 1 g Natriumnitrit in Leg. bereitet, wird schnell in eine eiskalte, überschüssige Pottasche enthaltende Leg. von neutralem Kaliumsulfid eingetragen. Der ausfallende, rotgelbe Krystallbrei wird mit Eiswasser gewaschen und auf Thon getrocknet. Das Salz ist äußerst zersetzlich, es hält sich überhaupt nur so lange unzersetzt, als es sein Molekül Krystallwasser noch nicht völlig verloren hat. Sehr häufig — aber immer nur im Augenblick der eben vollendeten Verwitterung — entzündet es sich von selbst unter Explosion. Es ist in jeder Beziehung eine echte Diazoverbindung.

Benzolantidiazosulfosaures Kalium. Die anfangs völlig klare, dunkelgelbe Leg. des reinen Syn-Salzes färbt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur allmählich hellgelb und scheidet das bekannte Antisalz in körnigen Krystallen ab; es ist hellgelb, bei gewöhnlicher Temperatur völlig stabil u. giebt keine Azoreaktion. Auch die meisten anderen Salze der Diazobenzolsulfosäure existieren in den zwei stereoisomeren Formen. Das Barytsalz der Syn-Säure scheidet sich als mikrokrySTALLINISCHE, gelbe Fällung ab, die Leg. des Antikaliums Salzes wird durch Chlorbarium nicht gefällt. Das Silbersalz der Anti-Säure bildet stark glänzende, gelbe Nadeln. Das Syn-Kaliumsalz wird durch Silber- u. Bleisalze rein weiß gefällt; der Nd. ist reines Silber, resp. Bleisulfid. Bei dieser spontanen, intramolekularen Zers. bildet sich im Sinne der Gleichung:

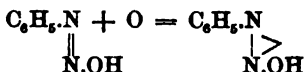


quantitativ Diazobenzolnitrat. Noch deutlicher tritt der echte Diazocharakter der Syn-Säure in ihrem Verhalten gegen Kupfersalze hervor, mit welchen sie schon bei gewöhnlicher Temperatur heftig und anscheinend quantitativ Stickstoff entwickelt, während die neutrale Leg. der Anti-Säure sich unter gleichen Bedingungen nur grün färbt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 1726—29. 9/7. [22/6.] Würzburg.) MEYER.

A. Hantzsch, Zur Konstitution der Diazobenzolsäure. BAMBERGER schreibt der Diazobenzolsäure die Konstitution eines Phenylnitramins, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH.N.O}_2$, zu, hauptsächlich deshalb, weil sie das direkte Oxydationsprodukt des „Isodiazobenzols“ ist. Auf Grund der über stereoisomere Diazoverbindungen entwickelten Anschauungen (s. die vorstehenden Referate) ist HANTZSCH der Ansicht, daß die Diazobenzolsäure, genau wie das als Antidiazobenzolhydrat erkannte Isodiazobenzol, eine Hydroxylgruppe besitzt, welche bei der Alkylierung tautomer zu reagieren vermag. Sie entspricht wahrscheinlich der Konstitution $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{N.OH}$ (Benzolazoxyhydrat). Im



stereochemischen Sinne ist sie dann als das oxydierte Antidiazobenzolhydrat aufzufassen:



(Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 1729—31. 9/7. [22/6.] Würzburg.)

MEYER.

G. Pellizzari, *Guanazol*. (Gaz. chim. ital. **24**. I. 481—99. — C. **94**. II. 207.)

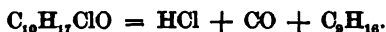
ARENDT.

G. Bouchardat und J. Lafont, *Einwirkung von Schwefelsäure auf Camphen*. Vf. haben auf durch Kompensation inaktives Camphen tropfenweise $\frac{1}{10}$ des Gewichts konz. Schwefelsäure einwirken lassen, wobei man abkühlen mufs, um die Bildung von Polymeren möglichst zu vermeiden. Die Schwefelsäure giebt augenblicklich mit dem festen Camphen eine homogene, kaum gefärbte Fl., die man nach Verlauf von 24 Stunden mit W. mischt und damit wäscht. Die Waschwässer, mit Natron übersättigt u. dann destilliert, geben das Borneol des inaktiven Camphens, F. 210° , das durch Oxydation den inaktiven Campher giebt. Das Borneol, $C_{10}H_{18}O$, entsteht durch die Zers. einer Camphenschwefelsäure durch das Alkali, die das ursprüngliche normale Prod. der Einw. der Säure auf das Camphen zu sein scheint. Das Öl, das nach dem Vermischen des ursprünglichen Reaktionsprod. mit W. auf demselben schwimmt, besteht zum größten Teile aus unverändertem Camphen; das durch Dest. mit Wasserdämpfen entfernt wird. Dabei bleibt ein dickes Öl, das nach und nach reichlich Krystalle liefert. Dieselben haben die Zus. $C_{40}H_{74}O_7$, schm. bei $90-91^{\circ}$ u. dest. ohne Zers. bei 322° . Nach den Rkk. halten Vf. die Verb. für den gemischten Äther des Borneols und inaktiven Camphens, $C_{30}H_{56}(C_{10}H_{18}O)_2$. Das Öl, das die Krystalle imprägniert, enthält noch Polymere des Camphens, unter denen $C_{40}H_{74}$ am reichlichsten vorhanden ist. (C. r. **119**. 85—87. [2/7.*]) SACHSSE.

Guerbet, *Derivate der Campholsäure*. *Campholsäureanhydrid*, $(C_{10}H_{17}O)_2O$, wird durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Campholsäure erhalten. Aus Ä. krystallisiert, erhält man grofse, farblose Krystalle, aus Ä. feine Nadeln. F. 56° , K. $209-210^{\circ}$ unter 20 mm Druck. Beim Kochen mit absolutem Ä. geht das Anhydrid sehr langsam in Äthylcampholat über, mit Kalilauge gekocht, l. es sich langsam auf. Das Anhydrid entsteht auch, aber mit viel schlechterer Ausbeute, wenn man Campholsäure mit Acetylchlorid kocht, oder wenn man Ag-Campholat mit Campholylchlorid im Wasserbade erwärmt. — *Campholamid*, $C_{10}H_{16}ONH_2$, entsteht bei dem Erhitzen des Anhydrids mit einer bei 0° gesättigten wss. Leg. von Ammoniak auf 100° im geschlossenen Rohre, F. $79-80^{\circ}$. Schon von ERRERA beschrieben. — *Campholanilid*, $C_{10}H_{17}O.NHC_6H_5$. Durch Erhitzen des Anhydrids mit Anilin dargestellt, lange Nadeln, die bei 91° schm. — *Campholhydraxid*, $C_{10}H_{17}O.C_2H_4N_2$, durch Einw. von Phenylhydrazin auf das Anhydrid dargestellt, farblose Krystalle, die bei 171° schm. — *Campholylchlorid*, $C_{10}H_{17}ClO$, wurde zuerst von KACHLER durch Einw. von Phosphorpentachlorid auf Campholsäure dargestellt, nach der Gleichung:



Wendet man genau die Mengenverhältnisse an, wie sie diese Gleichung vorschreibt, so erhält man eine sehr schlechte Ausbeute. Durch eine sekundäre Rk. entstehen CO und Campholen. Da man mit einer Spur von Phosphorsäure die Zers. des Campholylchlorids hervorrufen kann, so ist es wahrscheinlich, daß anfangs das Phosphorchlorid eine kleine Menge von Phosphorsäure bildet, die dann das Campholylchlorid zersetzt:

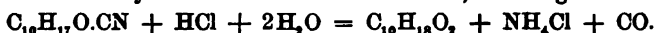


Vf. giebt genaue Vorschriften zur Darst. des Chlorids.

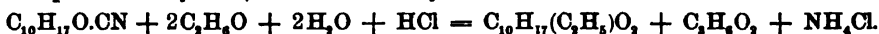
Campholycyanid, $C_{10}H_{17}O.CN$, durch Einw. von Cyansilber auf Campholylchlorid. Die Verb. ist weiß, von campherartigem Geruche u. krystallisiert aus Ä. in grofsen, rechtwinkligen Tafeln, sie schm. bei 33° und zers. ohne Zers. bei 227° . Durch Kalilauge wird das Cyanid in Cyankalium und Campholsäure zers.:



Erhitzt man das Cyanid mit starker HCl auf 100°, so erfolgt die Zers.:



Sättigt man aber eine alkoh. Lsg. des Camphollylcyanids mit HCl, so entsteht Campholsäureäthylester, Ameisensäureäthylester und Salmiak:



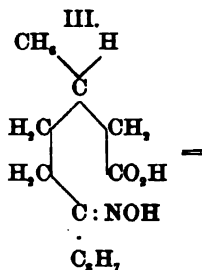
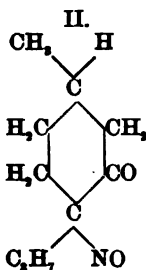
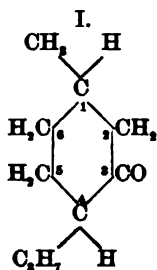
Dicampholyl, $(\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{O})_2$, bildet sich bei Einw. von Na auf Camphollylchlorid u. krystallisiert aus Ä. in schönen, citronengelben Krystallen, die bei 90° schm. und bei 330—335° unter teilweiser Zers. sd. Die Bildungsgleichung ist:



In ätherischer Lsg. wird das Dicampholyl durch Na-Amalgam zu dem Alkohol $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{OH}$ reduziert. Derselbe bildet kleine, prismatische Krystalle, die bei 50° schm. Mit Essigsäure oder mit Essigsäureanhydrid erhält man den Essigsäureester $\text{C}_{22}\text{H}_{38}\text{O}_2$. Derselbe bildet kleine, farblose Nadeln, die bei 54° schm. und bei Verseifung den ursprünglichen Alkohol wiedergeben. Bei vorsichtiger Oxydation erhält man aus dem Alkohol wieder das Dicampholyl. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] 11. 610—18. 5/7.)

SACHSSE.

Adolf Baeyer und O. Manasse, *Über die Einwirkung von Nitroschlorid auf Menthon*. Nachdem CLAISEN u. MANASSE den Campher successive in ein Isonitrosoketon und das Campherchinon verwandelt hatten, versuchten Vff., in analoger Weise durch Amylnitrit bei Ggw. von HCl, resp. Natriumalkoholat ein Orthonitrosoketon des Menthons darzustellen. Dieses wurde nicht erreicht, indem bei Einw. von HCl und Amylnitrit auf das Menthon (I.) ein tertiäres Wasserstoffatom durch die Nitrosogruppe ersetzt wird, und gleichzeitig der Hauptmenge nach eine Sprengung des Ringes unter Wasseraufnahme stattfindet. Es entsteht so aus dem *tertiären Nitrosomenthon* (II.), $\text{C}_{10}\text{H}_{17}(\text{NO})\text{O}$ (F. 112,5° unter Zers.; glänzende Nadeln aus Ä.; über 50° Zersetzung der Lösungen) die *Dimethyl-(2,6)-oximido-(3)-oktansäure* (III.), $\text{C}_{10}\text{H}_{18}(\text{NOH})\text{O}$, (F. 98,5°; aus h. W.; zll. in A., Ä.).

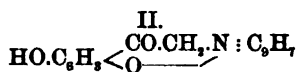
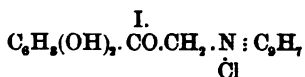


Letztere Säure wird durch verd. Säuren (Kochen) in Hydroxylamin und Oxymenthylsäure (ARTH) verwandelt und ist daher mit der Menthoximsäure (F. 96,5°) MEHLHÄNDER's identisch.

Der Mechanismus obigen Vorganges wird dadurch verständlich, dafs, wie die Formel des Menthons (I.) zeigt, zwei Gruppen von Wasserstoffatomen durch die Nachbarschaft der Ketongruppe gelockert sind, nämlich die beiden sekundären Wasserstoffatome des Kohlenstoffatoms (2.) und das tertiäre Wasserstoffatom des Kohlenstoffatoms (4.). Die Unters. wird fortgesetzt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 1912—15. 23/7. [10/7.] München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wiss.)

WACHTER.

M. Nencki, *Synthesen hydroxylierter aromatischer Basen*. Die von DZIERZGOWSKI (93. II. 861) dargestellten Oxyketone reagieren leicht mit Chinolinderivaten. Mit Isochinolin giebt Chloracetopyrokatechin ein Produkt der Formel I., welches, mit Alkalien behandelt, in *Pyrokatechinglykoisochinolin*, II., übergeht. Ebenso giebt



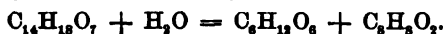
Chloracetopyrogallol mit Isochinolin ein Chlorid $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{NO}_4\text{HCl}$, welches durch Alkalien in *Pyrogallolglykoisochinolin* übergeht. Die Verbb. beider Chloroxyketone mit Tetrahydrochinolin haben keinen basischen Charakter mehr. Das *Hydrochinolinglykopyrogallol*, $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_3$, F. 177—178°, bildet mit Mineralsäuren keine Salze und bei Behandlung mit Phenylhydrazin einen bei 214—215° schm. Körper der Formel $\text{C}_9\text{H}_7(\text{OH})_3 \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Na} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Es wird also durch die Einwirkung von $\text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$

Phenylhydrazin das Hydrochinolin verdrängt, u. ein zweites Molekül Phenylhydrazin reagiert mit dem Ketonsauerstoff. Aus Chloracetopyrokatechin u. Tetrahydrochinolin entsteht das *Hydrochinolinglykopyrokatechin*, $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{NO}_3$, F. 170°. Ebenso wie das Pyrogallolderivat giebt es mit konz. H_2SO_4 eine Sulfosäure der Formel $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{NO}_3 \cdot \text{SO}_3\text{H}$. Mit Tetrahydroisochinolin bildet Chloracetochinolin keine entsprechende Verbb., sondern das Chlorid der aus Chloracetopyrokatechin und Isochinolin erhaltenen quaternären Base.

Da es nicht gelang, durch Reduktion des Ketonsauerstoffes gechlorter Oxyketone oder der aus ihnen und Aminen erhaltenen Basen zu sauerstoffhaltigen Basen zu gelangen, die den natürlich vorkommenden verwandt sind, untersuchte der Vf. für denselben Zweck die Einw. aromatischer Oxyaldehyde auf Chinaldin. Hierbei tritt die Rk. sehr leicht ein. Aus Vanillin und Chinaldin entsteht eine als *Vanillöäthylchinolin* bezeichnete Base der Zus. $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{NO}$ oder $\text{C}_6\text{H}_5(\text{OH})(\text{OCH}_2) \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_8\text{H}_7\text{N}$, F. 182°, die in Wasser swl., in Natronlauge l. ist, mit Brom ein Additionsprodukt, $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{BrNO}$, giebt und, durch Natrium in alkoh. Lsg. zu *Vanillöäthyltetrahydrochinolin*, $\text{C}_6\text{H}_5(\text{OH})(\text{OCH}_2) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}$, F. 88°, reduziert wird. Die wss. Lsg. des salzsauren Salzes dieser nicht giftigen Base giebt mit Eisenchlorid oder verd. HNO_3 eine fuchsinrote Färbung. — Aus Piperonal und Chinaldin entsteht *Piperonäthylchinolin*, $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{NO}$, F. 155°. Opiansäure reagiert gleichfalls leicht mit Chinaldin unter Bildung eines als *Opianylchinaldin* bezeichneten Körpers der Zus. $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{NO}$, der entschieden basische Eigenschaften besitzt und mit einem Molekül W. bei 103°, wasserfrei bei 174—175° schm. Die Substanz ist dem Berberin isomer und ist demselben in mancher Hinsicht ähnlich, wenn auch sicher nicht mit ihm identisch. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 1969—79. 23/7.)

BODLÄNDER.

Tanret, *Picein*, ein Glykosid aus den Blättern von *Pinus picea*. Zur Darst. wandte Vf. ein ähnliches Verf. an, wie früher bei Darst. des Vincetoxins (85. 187) oder des Aurantiamarins (86. 395). Die Ausbeute an Picein schwankt im Februar bis Mai zwischen 3—0,5 g pro Kilogramm frischer Fichtentriebe. Das *Picein* krystallisiert aus W. mit 1 Mol. H_2O , seine Zus. ist $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$, wasserfrei erhält man es aus seiner Lsg. in absolutem A. Wasserhaltig oder wasserfrei krystallisiert das Picein in seidenglänzenden, prismatischen Nadeln, die in W. und A. ll. sind u. einen bitteren Geschmack haben. Das Picein ist linksdrehend, $[\alpha]_D = -84^\circ$ in wss. und -78° in alkoh. Lsg. Wasserfreies Picein schm. bei 194°. Unter dem Einflusse von Emulsion fixiert das Picein 1 Mol. H_2O u. spaltet sich dabei in Glykose, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, und in *Piceol*, $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2$, nach der Gleichung:



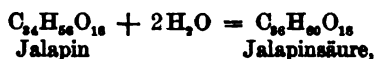
Verd. Säuren bewirken dieselbe Spaltung. Wirft man eine kleine Menge Picein in konz. Schwefelsäure, so löst es sich mit kaum merkbarer braunroter Färbung. Spuren von Coniferin geben dabei eine intensive Violettfärbung, so daß man beide Glykoside auf diese Weise sehr leicht unterscheiden kann. Picein wird weder durch Tannin, noch durch basisch essigsaures Blei gefällt, mit ammoniakal. Bleilag. erhält man einen Nd. $C_{14}H_{14}PbO_7$. Erhitzt man Picein mit Essigsäureanhydrid u. etwas Chlorzink, so erhält man den *Tetracetyläther*, $C_{14}H_{10}O_8(C_2H_3O_2)_4$. Derselbe krystallisiert und schm. bei 170°.

Piceol, $C_8H_8O_2$, schm. bei 109° und ist in W. l. Aus sd. W. scheidet sich die Substanz beim Erkalten anfangs in Tröpfchen ab, die nach und nach krystallinisch werden. Mit Eisenchlorid färbt sich Piceol violett. Dasselbe löst sich in Alkalicarbonaten ohne CO_2 -Entwicklung. Mit kaustischen Alkalien erhält man krystallisierte Verbb., die durch CO_2 zers. werden. Piceol verhält sich wie ein einatomiges Phenol. (C. r. 119. 80—83. [2/7*].) SACHSSE.

Fernand Vial, *Über das Bromhydrat des Diisobutyleinchonins*. Zur Darst. dieser Verb. kann man sich zweier Verff. bedienen: 1. Man erhitzt 14 g Cinchonin mit 8 g Isobutylbromid u. 42 g Isobutylalkohol 36 Stdn. lang auf einem kochenden Salzbad am Rückfluschkühler. 2. Bessere Ausbeute erlangt man durch 3 täg. Erhitzen von 10 g Cinchonin mit 5 g Isobutylbromid u. 10 g Isobutylalkohol im Einschlußrohr auf 100°. Das Reaktionsprod. wird erst zur Entfernung des letzteren mit Wasserdampf, der Rückstand mit W. behandelt u. schließlich die Reinigung durch Chlf. bewirkt. Die Verb. $C_{19}H_{27}N_2O.C_4H_9Br + H_2O$ schm. bei 176°, ist l. in W. u. A., unl. in Ä. u. Chlf. Ihr Drehungsvermögen $[\alpha]_D = +125^\circ$, in 1% iger wss. Lsg. bei 17°. (J. Pharm. Chim. [5.] 30. 52—55. 15/7.) PROSKAUER.

Ch. Moreau, *Über das Tropin und seine Derivate*. (Übersicht.) Die Abhandlung faßt die Mitteilungen zusammen, welche über das Tropin, Tropicidin, Hydrotropicidin, Pseudotropicidin u. Tropigenin publiziert worden sind. Sie umfaßt vorzugsweise die Arbeiten von LADENBURG u. MERLING und von MERCK u. die Beziehungen der Verbindungen zum Hyoscyamin. (J. Pharm. Chim. [5.] 30. 77—85. 15/7.) PROSKAUER.

Theodor Poleck, *Über das Jalapin (Scammonin)*. H. SPIRGATIS hatte kürzlich (94. I. 1154) eine vom Vf. vor zwei Jahren (92. II. 786) veröffentlichte Arbeit über das Jalapin zum Gegenstand eines Angriffs gemacht, den Vf. zurückweist. Der Vergleich der Analysenresultate, die bei der Unters. der beiden Glykoside Scammonin und Jalapin von SPIRGATIS u. Vf. erhalten wurden, zeigt deren vollständige Übereinstimmung. Bei der Oxydation der Scammonolsäure mit HNO_3 erhielt SPIRGATIS Ipomsäure u. Oxalsäure; das gleiche Resultat gab die Oxydation der Jalapinolsäure. Die Oxydation des Scammonins durch $KMnO_4$ hat SPIRGATIS nicht unters. Nur in der Zus. der Ba-Salze der Scammonin- und Jalapinsäure ist eine Differenz von 3%, Ba in den Analysen beider Forscher vorhanden. SPIRGATIS ist nun zu der unrichtigen Formel der Jalapinsäure und ihres Ba-Salzes gelangt aus folgenden Gründen. Er adoptierte die von MAYER aus den Analysen der Jalapinsäure berechnete in alten Äq.-Gew. aufgestellte Formel $C_{88}H_{56}O_{23}.3HO$ u. im Anschluß daran die Formel des Ba-Salzes $C_{88}H_{56}O_{23}.3BaO$, während MAYER und SPIRGATIS mit gleichem Rechte die Formel $C_{88}H_{56}O_{23}.4HO$ hätten ableiten können, welche in heutiger Schreibweise der Formel $C_{24}H_{40}O_{18}$ entspricht und den Zusammenhang der Säure mit Jalapin und Scammonin klar ausspricht. — Nachträglich erwähnt Vf., daß die Spaltung des Jalapins in Zucker und Jalapinsäure, die Verdoppelung der von ihm aufgestellten Formel erheischt:



und diese Säure als vierbasisch aufzufassen ist, wie auch das Ba-Salz $C_{12}H_{16}Ba_4O_{18}$ beweist. (Arch. der Pharm. 232. 315—20. [20/5.] Breslau. Pharm. Inst. d. Univ.)

HEFELMANN.

C. Paal, *Peptonsalze des Eieralbumins*. Vf. hat früher (92. I. 822) gewisse Peptonsalze aus Glutin dargestellt. Durch Einw. von Salzsäure auf Albumin hat er jetzt eine Reihe von Albuminpeptonchlorhydraten erhalten. Dieselben, durch wiederholtes Fällen ihrer alkohol. Lsgg. mit Ä. und Trocknen im luftverdünnten Raume über Schwefelsäure gereinigt, bilden weißse, leicht zerreibliche Massen, die sich in jedem Verhältnis in W. l. Was die Löslichkeit in den aliphatischen Alkoholen anlangt, so gilt der in der Mitteilung über Glutinpeptonsalze ausgesprochene Satz: Die Löslichkeit eines Peptonsalzes in den homologen Alkoholen wächst mit dem abnehmenden Molekulargewichte des Alkohols. Aus den mit etwas Schwefelsäure versetzten wss. Peptonsalzlsgg. lassen sich die freien Peptone durch Phosphorwolframsäure abscheiden. Die Ausbeute ist indes gering, da durch Phosphorwolframsäure nur ein Teil des Peptons gefällt wird, u. der Nd. nicht ganz unl. ist. Weit bessere Ausbeuten an freiem Pepton erhält man bei der vom Vf. gefundenen Methode der Umsetzung der Salze mit Silbersulfat. Bei dieser Umsetzung entstehen Chlorsilber und Peptonsulfat. Wird dieses mit einem Überschuss von Barythydrat behandelt, so bleibt Peptonbarium neben freiem Barythydrat in Lsg. Das Barythydrat wird durch CO_2 entfernt. Die Peptonbariumsalze sind etwas hygroskopisch und geben durch Wechselzersetzung mit Metallsalzen andere Peptonverb., z. B.:



Das Ferropepton scheidet an der Luft bald alles Eisen als Hydroxyd ab, wodurch eine Lsg. von freiem Pepton entsteht. Dem Pepton muß auch die Fähigkeit zukommen, sich gleichzeitig mit Schwefelsäure und Blei zu einem in W. l. Salze zu verbinden. Die säurereichen Peptonsalze u. die aus ihnen dargestellten freien Peptone besitzen ein ungewöhnlich niedriges Molekulargewicht, etwas niedriger noch, wie die entsprechenden Glutinderivate. Für das freie Pepton ergibt sich nach dem Vf. ein Molekulargewicht von annähernd 400. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 1827—51. 23/7. [9/7.*].)

SACHSSE.

G. Bertrand, *Der Saft des Lackbaumes*. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] 11. 717 bis 721. — C. II. 99.)

ARENDT.

Physiologische Chemie.

L. Maquenne, *Die Respiration der Blätter*. Vf. sucht die Frage zu beantworten, ob die von den Blättern ausgeatmete CO_2 aus der Spaltung einer vorher oxydierten Substanz abstammt, oder ob sie durch einfache Oxydation von irgend einem Pflanzenbestandteil entsteht, den die Pflanze kontinuierlich erzeugt. In dem ersten Falle würde die Einatmung von Sauerstoff in gewissem Sinne unabhängig von der Produktion der CO_2 sein, in dem zweiten würde der Gaswechsel in einem bestimmten Verhältnis stehen. Durch Untersuchung einer der Luft beraubten Pflanze kann man nun den Mechanismus der Respiration aufklären. Wenn nach der zweiten Annahme die lebende Zelle konstant ein verbrennliches Prod. abscheidet, das bei einfacher Aussetzung an die Luft sich oxydiert und CO_2 abscheidet, so muß dieses Produkt sich anhäufen, wenn man die Zelle systematisch der Einw. des O entzieht, später aber, wenn man die Zelle an die Luft zurückbringt, muß die Respiration um so stärker vermehrt sein. Vf. hat nun die Respiration verschiedener Blätter im normalen Zustande und nach ihrem mehrstündigen Verweilen im Vakuum der Quecksilberpumpe mit einander verglichen. Dabei ergab sich, daß in allen Fällen, wo die Pflanze der

Einw. des Vakuums ohne wahrnehmbare Veränderung widerstand, sie nachher an der Luft eine viel größere Menge CO₂ entwickelte, als dieselbe Pflanze im normalen Zustand. Auch die Aufnahme des O war durch das vorgängige Verweilen im Vakuum beeinflusst, worauf Vf. bei einer späteren Gelegenheit zurückkommen wird. (C. r. 119. 100—2. [2/7*].)

SACHSSE.

A. Tschirch, *Untersuchungen über die Sekrete*. IX. **Willy Sieck**, *Die schizolysigenen Sekretbehälter, vornehmlich tropischer Heilpflanzen*. Die Exkrete treten häufig in Interzellularbehältern auf. Diese entstehen entweder durch Auseinanderweichen ursprünglich verb. Zellen, man nennt sie dann *schizogene*, oder durch Auflösen, bezw. Zerreißen der Membranen einer Gruppe von Zellen, sie heißen dann *lysogene* oder *rhexigene* Exkretbehälter, oder endlich durch Kombination beider Entstehungsarten, indem zuerst ein Auseinanderweichen u. sodann Auflösung beobachtet wird. Letztere Sekretbehälter nannte TSCHIRCH *schizolysigene Räume*. Diese treten bei tropischen Pflanzen relativ häufig auf, ja das Vorkommen rein lysigener Gänge scheint auf wenige Fälle beschränkt zu sein. — 1. Wo kommen schizolysigene Räume vor? In folgenden Familien: Ruteae: *Ruta graveolens*. Diosmeae: *Dictamnus albus*, *Barosma vulgaris*. Boronieae: *Correa alba*. Amyrideae: *Amyris balsamifera*, *Icica bengalensis*. Toddaliece: *Ptelea trifoliata*. Arantieae: *Citrus*. Simarubeae: *Ailanthus*, *Brocea*. Anacardiaceae: *Anacardium*. Gynometreae: *Copaifera*. Dipterocarpeen: *Dipterocarpus*, *Vatica*, *Dryobalanops*, *Doona*, *Isoptera*. Hamamelidaceae: *Liquidambar*. — 2. Wie entstehen schizolysigene Räume? Die Ölräume gehen aus einer Mutterzelle hervor, welche für den Kanal durch Zellteilung ein besonderes Gewebe vorbildet. Nur diese Zellen werden später aufgelöst. Nachdem dieses Gewebe fertig gebildet ist, weichen die zentralgelegenen Zellen auseinander, und es entsteht ein schizogener Raum. In den Wandpartien der Zellmembran sammelt sich allmählich ein Sekret, u. es bildet sich eine Kappe. Die Zellmembran wird vom Öl zerplatzt, zerreißt auch, und nach Verschleimung der Zwischenzellmembran erfolgt eine allmähliche Auflösung der für den Kanal vorgebildeten Zellen, während bei typisch schizogenen Kanälen das Secernierungsepithel dauernd erhalten bleibt. — 3. Wo ist der Sitz der Sekretbildung? In den Wandpartien der Zellmembran, die dem Interzellularraum zugekehrt sind. — Rein lysigene Gänge kommen nach den Beobachtungen Vfs. mit Ausnahme von pathologischen Fällen (*Styrax Benzoin*) wahrscheinlich gar nicht vor. (Arch. d. Pharm. 232. 307—11. Bern. Pharm. Inst. d. Univ.) HEFELM.

L. Vaudin, *Die chemische Zusammensetzung des Kolostrums*. Vf. teilt folgende Analysen mit, u. zwar bezieht sich I. auf ein Kolostrum am Abend vor dem Kalben, II—V. auf ein Kolostrum sofort nach dem Kalben und VI. auf ein Kolostrum fünf Tage nach dem Kalben abgemolken:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Extrakt bei 95°	27,615	24,49	27,356	22,47	24,17	14,37
Butter	1,30	6,32	3,84	1,36	2,42	5,18
Laktose	1,52	2,17	2,366	1,023	2,86	4,07
Lösliche Asche	0,278	0,25	0,22	0,271	0,19	0,26
Unlösliche Asche	0,809	0,839	0,83	0,791	1,02	0,51
Ca-Phosphat	0,622	0,630	0,66	0,605	0,87	0,38
Proteinsubstanz	23,705	14,91	20,1	19,025	17,68	4,35
Acidität pro Liter in P ₂ O ₅ . . .	3,48	2,72	3,36	2,64	2,80	1,60

(Bull. Soc. Chim. Paris [3.] 11. 623—25. 5/7.)

SACHSSE.

L. de Saint-Martin, *Vorkommen von Wasserstoff und von Methan in dem rückständigen Stickstoff des Blutes*. Das Vorkommen beider Gase unter den ausgeatmeten

Gasen der Herbivoren ist namentlich durch TACKE festgestellt worden. Vf. hat die Vers. von TACKE wiederholt und ihre Resultate bestätigt, und hat es dann unter-
nommen, Wasserstoff u. Methan im Blute nachzuweisen. Zu diesem Zwecke wurde
Rindsblut angewandt, aus dem durch die Quecksilberluftpumpe die gelösten Gase
ausgezogen wurden. Aus dem Gasgemisch wurde die CO_2 durch Kali, der Sauerstoff
durch Na-Hydrosulfit entfernt u. schliesslich in dem Reste der Wasserstoff und das
Methan nach eudiometrischen Methoden bestimmt. 1 l Rindsblut ergab in 2 Vers.:

Wasserstoff	0,41 ccm	0,64 ccm
Methan	0,69 ccm	0,68 ccm.

(C. r. 119. 83—85. [2/7.*])

SACHSSE.

M. Rubner, *Einfluss der Behaarung auf Stoffverbrauch und Wärmebildung*.
Das enthaarte Tier zeigte im Vergleich zum normalen Tier durchweg eine erhebliche
Zunahme der Wärmeproduktion bei 20 u. 25° C., u. erst durch eine Steigerung der
Lufttemperatur auf 30° gelang es, die Wärmeabgabe auf dieselbe Grösse einzu-
schränken, wie sie bei normaler Hautbedeckung bei 20° gefunden worden war.
Während der behaarte Hund kaum mehr chem. reguliert, sehen wir nach Entfernung
der Haare diese letztere Regulationsweise mit der üblichen Präzision fungieren. Im
allgemeinen ist bei dem enthaarten Tiere der Wärmeverlust durch Leitung und
Strahlung bei 30° annähernd demjenigen, welchen dasselbe Tier im behaarten Zu-
stand bei 20° aufweist. Den grossen Wärmeschutz erreicht das Tier mit einem
äusserst kleinen Haargewicht (70 g); „im Vergleich damit tragen wir also geradezu
ein Panzerkleid, denn unsere Winterkleidung beträgt gut 10%, unseres Körper-
gewichtes, ohne deshalb mehr zu leisten, als der Haarwuchs im Pelze des Tieres.“
(Arch. Hyg. 20. 365—71. Berlin.)

PROSKAUER.

M. Rubner, *Über die Sonnenstrahlung*. **I. E. Cramer**, *Die Messung der Sonnen-
strahlung in hygienischer Hinsicht*. Für die Messung der Sonnenstrahlung wurde das
Vakuumthermometer (ARAGO-DAVY) gewählt u. dieses durch das Pyrheliometer von
POUILLET kontrolliert. Als Differenztemperatur (D.) wird die Differenz zwischen
Strahlungsthermometer u. Schattenthermometer bezeichnet. Die Aufstellung u. Be-
obachtung der Instrumente erfolgte an zwei verschiedenen Stationen, welche zwar
räumlich nicht weit voneinander getrennt waren, aber was die Strahlung betrifft,
wesentlich voneinander verschiedene Resultate boten. Man hat bei der Aichung der
Strahlungsthermometer darauf zu achten, dass Vakuumthermometer u. Pyrheliometer
an Ort und Stelle verglichen werden, d. h. dass sich Aichungszahlen nicht ohne
weiteres von einem Aufstellungsort auf den anderen übertragen lassen, vorausgesetzt,
dass nicht die Aufstellung der Instrumente an beiden Orten eine gleich tadellose,
unbeeinflusst von reflektierten Strahlen durch benachbarte Gebäude, sei.

Die Differentialtemperatur ist nur dann ein Mass der Sonnenstrahlung, wenn die
Stellung des Instrumentes eine ganz besonders günstige ist, d. h. wenn das Aktino-
meter durch eine besondere Vorrichtung stets so gestellt wird, dass die Sonnen-
strahlung immer senkrecht auf die Quecksilberkugel fällt. Bei den Vers. des Vfs. war
dies der Fall, u. es änderte sich die Differenztemperatur in den Vormittagsstunden
fast gar nicht, in den Nachmittagsstunden war eine Abnahme von 24,3—20,6 zu be-
merken, wobei die Wärmestrahlung von 0,872 Cal. pro Kubikmeter in einer Minute
auf 1,018 Cal. stieg, um dann wieder auf 0,558 Cal. zu fallen. Will man aus den An-
gaben eines Vakuumthermometers brauchbare Schlüsse ziehen, so muss man für
passende Aufstellung sorgen; am meisten empfiehlt es sich, das Instrument in eine
der geographischen Breite entsprechende geneigte Lage zu bringen u. dabei darauf zu
achten, dass seine Axe in die Ebene des Meridians fällt.

II. M. Rubner u. E. Cramer, *Über den Einfluss der Sonnenstrahlung auf Stoff-
zersehung, Wärmebildung und Wasserdampfabgabe bei Tieren*. Die Wirkung hoher

Lufttemperaturen (25–35° C.) ohne strahlende Wärme äußerte sich im wesentlichen durch eine starke Vermehrung der Wasserdampfabgabe und durch einen minder bedeutenden Zuwachs der Gesamtwärmeproduktion. Ein bei der Sonnenstrahlung von 0,61–0,74 Cal. pro 1 Min. u. 1 qcm und bei 25–28° C. ausgesetztes Tier zeigt eine Vermehrung der Gesamtwärmeproduktion u. eine sehr gesteigerte Wasserverdampfung. Die letztere machte dabei 59, bzw. 61,7, bzw. 81,6%, der gesamten Wärmeabgabe aus. Die Energie der Sonnenstrahlung repräsentiert eine so gewaltige Wärmequelle, daß mit ihr verglichen die Wärmeproduktion des Körpers fast nicht in Betracht kommt. Nimmt man an, die Oberfläche des Versuchshundes habe im Mittel 2880 qcm betragen, der Strahlungswert der Sonne 0,658 Cal. pro 1 qcm in 1 Min., so floß dem Körper in einer Stunde eine Wärmemenge zu von $1440 \times 0,658 \times 60 = 56,7$ Cal. Die Wärmeregulation des Tieres ist durch die Sonnentemperatur von 44,5°, d. h. durch einen Überschufs der Sonnentemperatur über die Schattentemperatur um 18° ebenso beeinflusst worden, wie durch ein Steigen der Lufttemperatur von 25° auf 33,5° C., d. i. um 8,5° C. (Arch. Hyg. 20. 309–64.) PROSKAUER.

Paul Ehrlich und Alfred Einhorn, *Die physiologische Wirkung der Verbindungen der Cocainreihe*. Die Unterss. von FILEHNE, EHRLICH und POULSSON ergaben, daß die anästhetische Wirkung des Cocaïns sich nicht auf seine Spaltungsprodd. erstreckt. EHRLICH fand später, daß das Cocaïn (nicht aber seine Spaltungsprodukte, Ecgonin, Ecgoninester oder Benzoyl-ecgonin) sehr charakteristische Veränderungen der Leber bewirkt, und FALK hat gezeigt, daß die Benzoyl-ecgonin-, Äthyl-, Propyl-, Isopropyl- und Isobutylester sich im Organismus genau wie Cocaïn verhalten. Ganz ebenso verhalten sich auch die von den Vff. untersuchten Rechtsbenzoyl-ecgoninester. L-Cocaïne, die an Stelle der Benzoylgruppe andere Säureradikale enthalten, wirken mit einer Ausnahme nicht anästhetisch. Deato interessanter mußte es erscheinen, daß alle diese Verbb. in gleicher Weise jene charakteristischen Leberveränderungen hervorrufen, die man bis jetzt nur beim eigentlichen Cocaïn kennt. Im Gegensatz hierzu ist die anästhetische Wirkung nur an gewisse Körper der Cocaïnreihe gebunden, und zwar an diejenigen, in denen der Ecgoninäther bestimmte Säureradikale aufgenommen hat, die man zweckmäßig als anästhesiophore bezeichnen kann. Nach diesen Befunden schien es den Vff. interessant genug, R- und L-Cocaïn mit Substituenten in der anästhesiophoren Benzoylgruppe darzustellen und ihre physiologische Wirkung zu prüfen. Sie teilen in dieser Beziehung eine ganze Reihe von interessanten Einzelbeobachtungen mit. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 1870 bis 1873. 23/7. [9/7*].) SACHSSE.

Medizinische Chemie.

J. Ruhemann, *Über die therapeutische Verwertbarkeit der Jodsäure und des jodsauren Natrons*. Das reine Natriumjodat kann bei Ulcerationen, Nasenkatarrhen u. Laryngitiden erfolgreich angewendet werden. Bei der Behandlung des Ohres sind Verdünnungen mit Borsäure (1 Tl. Jodat auf 5 Tle. H_2BO_3), in der Wundbehandlung von 1:10 angezeigt. — Innerlich erstreckt sich der günstige Einfluß des Natriumjodats auf skrophulöse Affektionen, Drüenschwellungen, Bronchialasthma u. s. w. Die subkutane Injektion (0,05–0,2 g) hat vortreffliche Wirkk. auf die Zerteilung von Drüenschwellungen, narbigen Strängen, auf rheumatische Schmerzen u. Schwellungen, auf akute u. chronische Neuralgien, Neuritis, Spätsyphilide u. Nervensyphilis. Man kann gefahrlos bei einer Kur im ganzen bis zu 15 g injizieren. Bei innerer Darreichung kann man pro Tag 1,0 g verabfolgen; wss. Legg. lassen sich in Milch darreichen, u. vertragen Kinder das Mittel sehr gut.

Die Jodsäure, deren blutstillender Einfluß in 5% igen Lösungen in der Esternbehandlung von hohem Wert ist, läßt sich für chirurg. Zwecke als Ätztift vortrefflich verwenden. Zu der Nase, dem Kehlkopfe, der Gebärmutter sind 10% ige Legg., bezw. Salben zu verwerten. Als Gurgel- u. Mundspülwasser kann man verdünntere Legg. nehmen. Die subkutane Injektion der Jodsäure schmerzt selbst bei Ggw. von Cocain beträchtlich. Ihr innerlicher Gebrauch findet bei Magenblutungen und bei starkem Erbrechen seine Indikation, welche auf die energische Jodabgabe, bezw. deren blutstillende Wirkung zurückzuführen ist. (Therap. Monatsh. 8. 158—64. Berlin.)

PROSKAUER.

v. Noorden und Carl Dapper, *Über den Stoffwechsel fettleibiger Menschen bei Entfettungskuren*. In 8 Versuchareihen bei 6 fettleibigen Personen verschiedensten Lebensalters gelang es 6mal bei mittleren u. starken Gewichtsabnahmen den Eiweißvorrat des Körpers zu schützen und die Verluste auf Fett und W. zu beschränken. Ein durchgehendes Gesetz, nach dem Fettleibige bei einer bestimmten Entziehungskur ihren Eiweißbestand am besten wahren, besteht nicht; vielmehr wird bei dem einen Menschen leichter durch diese, bei dem anderen durch jene Kostordnung das Körpereiwweiß geschützt. Es läßt sich nicht voraussagen, welche Nahrungsmischung und Nahrungsmenge dem Eiweißbestande am günstigsten ist, doch konnten gewisse Anhaltspunkte dieses individuellen Faktors gewonnen werden. Die Behauptung des Eiweißbestandes gelang um so leichter, je mehr das gewohnte Mischungsverhältnis der Nahrungstoffe beibehalten wurde. Danach würde sich z. B. ein Mensch, welcher vorwiegend animalische Kost zu verzehren pflegt, am besten für eine im Sinne von BANTING-HARVEY geordnete Kur eignen. Vff. führen einige Beispiele für die Begründung dieser Behauptung an.

Die anfangs geeignete Kost hat sich aber mitunter nach einiger Zeit nicht mehr als brauchbar gezeigt, sie muß geändert werden, wenn man nicht in raschem Tempo einer Periode erhöhten Eiweißzerfalles entgegentreiben will. Die hierbei notwendig gewordenen Änderungen der Kost waren meist sehr unbedeutend, manchmal genügte die Zulage von einigen Gramm Eiweiß oder Kohlehydraten, um sofort der Tendenz zur Einschmelzung von Körpereiwweiß Einhalt zu thun. Der Gebrauch salinischer Abführmittel beschleunigt die Gewichtsabnahme bedeutend, ohne den Eiweißzerfall zu beeinflussen. (Berl. klin. Wchschr. 31. 551—54. 11/6. [23/5.*] Berl. med. Ges.)

PROSKAUER.

Richard Heyl, *Klinische Beobachtungen über das coffeinsulfosaure Natrium als Diureticum*. Vff. zählt eine große Anzahl von Krankheitsfällen auf, bei denen er das coffeinsulfosaure Natrium anwandte. Dem Präparat kam dabei eine diuretische Wirkung ohne erhebliche, dem Patienten eventuell Schaden bringende Nebenwirkungen zu. Es trat schon bei geringen Tagesdosen von 3 g nach 3—4maliger Wiederholung durchschnittlich eine Verdoppelung der Diurese ein, welche bei Anwendung größerer Gaben vielleicht noch entsprechend gesteigert werden könnte. Greifbare Vorzüge vor anderen Diureticis werden dem Mittel nicht eingeräumt. Als durchschnittliche Tagesdosis können 4 g, in Einzeldosen zu je 1 g, gelten; 3 g pro Tag ist zu wenig. (Diss. Berlin 1894; Med. Klin. Prof. SENATOR.)

PROSKAUER.

Pfuhl, *Bemerkungen zu dem „Nachtrag“ des Stabsarztes Dr. Scheurlen zu seiner Veröffentlichung: „Weitere Untersuchungen über Saprol“*. Die Abhandlung sucht die von SCHEURLEN (93. II. 896 u. 94. I. 522) gegen den Vf. (94. I. 88) geäußerten Bedenken zu widerlegen. (Arch. Hyg. 20. 392—96. Hannover.)

PROSKAUER.

Erich Harnack und Wilh. Hochheim, *Über die temperaturerniedrigende Wirkung krampferregender Gifte*. Die Santoninpräparate, das Pikrotoxin, Brucin und Strychnin erniedrigen bei Warmblütern im allgemeinen die Körpertemperatur, und zwar tritt diese Wirkung von vornherein und ganz unabhängig von der Erzeugung

der Krämpfe ein, kann also auch nicht als eine reaktive Wirkung aufgefasst werden. Bei einer hochgradigen Wirkung jener Substanzen treten Momente ein, welche der Temperaturniedrigung entgegengerichtet sind; hierdurch wird bei Hunden meist (und, wie es scheint, auch bei Tauben) die erstere Wirkung überkompensiert, so daß eine geringere oder stärkere Erhebung der Temperatur über die Norm eintritt. Bei anderen Warmblütern dagegen, namentlich den Pflanzenfressern, wird meist nur eine vorübergehende Störung des Temperaturabfalles hervorgerufen. Bei der Kombinierung der Krampfgifte mit den das zentrale Nervensystem lähmenden Alkylderivaten werden augenscheinlich jene vorher erwähnten, der Temperaturabnahme entgegengerichteten Momente beseitigt. Auf diese Weise erreicht man die niedrigsten hierbei vorkommenden Temperaturen, selbst bis unter 27° C. Derartig abgekühlte Tiere können durch vorsichtige, nicht zu lange fortgesetzte Erwärmung (in geheizten Digestorien u. dgl.) am Leben erhalten werden. (Z. klin. Med. 25. 16—45. Pharmakologisches Inst. Halle.)

PROSKAUER.

R. Stern, *Über die Wirkung des menschlichen Blutserums auf die experimentelle Typhusinfektion*. Das Blutserum an Abdominaltyphus gestorbener Menschen wirkte in kleineren Dosen schützend, als das der untersuchten Typhusrekonvaleszenten. Aber selbst in dem Serum von Menschen, welche nie an Abdominaltyphus erkrankt waren, läßt sich öfters eine schützende Wirkung gegenüber der experimentellen Typhusinfektion nachweisen, doch kommt dieselbe nicht ganz so häufig und meist erst bei Anwendung erheblich größerer Serumengen zur Beobachtung als bei den Experimenten mit dem Serum von Typhusrekonvaleszenten. (Z. Hyg. 18. 458—81. Med. Klin. Breslau.)

PROSKAUER.

Erich Harnack und Wilh. Hochheim, *Über die Wirkungen des Brieger'schen Tetanusgiftes*. Vff. benutzten das von BRIEGER u. COHN (93. II. 828.) dargestellte Tetanustoxin. Dasselbe war für Frösche nur wenig oder gar nicht giftig, auf Warmblüter wirkte es dagegen ungemein heftig ein. Die Wirksamkeit der Substanz wurde allerdings beim Aufbewahren mehr und mehr abgeschwächt: anfangs wirkte $\frac{1}{100}$ mg beim Meerschweinchen (von $\frac{1}{4}$ kg) schon sehr heftig, später war $\frac{1}{10}$ kg fast unwirksam, $\frac{1}{10}$ mg wirkte letal, während noch später $\frac{1}{10}$ mg, bei Kaninchen u. Hunden sogar 1—2 mg dazu erforderlich waren. Trotz dieser enormen Wirksamkeit des Giftstoffes trägt die Vergiftung doch einen subkutan, schleichenden Charakter und führt namentlich zu einer Kombination von dauernden Kontrakturstellungen mit heftigen, bisweilen tagelang unausgesetzten Krämpfen. Die Kontrakturen zeigen sich zuerst in der Nähe der Injektionsstelle und betreffen hauptsächlich die entsprechende vordere Extremität, aber auch die Rumpfmuskulatur. Auch hier scheint eine Temperaturniedrigung vorzuherrschen, welcher allerdings Temperatursteigerungen abwechselnd folgen; letztere scheinen eine Folge der Krämpfe zu sein. (Z. klin. Med. 25. 46—63. Pharmakol. Inst. Halle.)

PROSKAUER.

J. Boas, *Über das Vorkommen von Milchsäure im gesunden und kranken Magen nebst Bemerkungen zur Klinik des Magenkarzinoms*. Milchsäure wird in irgendwie in Betracht kommenden Mengen nach Einführung einer kohlehydratfreien Mahlzeit unter normalen Verhältnissen in keinem Stadium der Verdauung produziert. In 16 Fällen gutartiger Magenaffektionen der verschiedensten Art mit und ohne Ggw. freier Salzsäure, mit und ohne Herabsetzung der motorischen Tätigkeit fehlte Milchsäure entweder ganz oder war nur in minimalen Mengen vorhanden. Der höchste Milchsäurewert wurde bei einem Patienten mit Myasthenie und Descensus ventriculi gefunden und betrug 0,034 %. Sehr bemerkenswert ist der Mangel an Milchsäure bei Fällen von Dilatation und Salzsäuremangel. „Trotz Stagnation und Salzsäuremangel braucht demnach Milchsäureproduktion bei Kohlehydrateinführung in den Magen nicht aufzutreten, zu deren Bildung muß also noch ein dritter Faktor hinzu-

kommen.“ Dagegen fand mit einer Ausnahme bei Magenkarzinom nach Darreichung von Mehlkleister (abends nach sorgfältiger Ausspülung genossen) stets eine ansehnliche Milchsäureproduktion statt, und zwar betrug der niedrigste Wert 1,22 %₀₀, während der höchste 3,82 %₀₀ erreichte. Vf. bespricht schließlich noch die diagnostische Bedeutung des Milchsäurebefundes bei Magenkarzinom (94. I. 338.) Die Bestimmung der Milchsäure geschah nach einer vom Vf. eigens hierfür veröffentlichten (l. c.) Methode, beruhend auf der Oxydation der Milchsäure durch MnO_2 u. H_2SO_4 zu Ameisensäure und Aldehyd u. titrimetrische Bestimmung des letzteren in alkal. Lsg. mit Jod. (Z. klin. Med. 25. 285—302. Berlin.) PROSKAUER.

H. Wendelstadt und L. Bleibtreu, *Beitrag zur Kenntnis der quantitativen Zusammensetzung des Menschenblutes unter pathologischen Verhältnissen*. Der N-Gehalt des defibrinierten Blutes ist großen Schwankungen unterworfen. Der höchste der beobachteten Werte betrug in einem Falle von Cholera asiatica 3,586 g N (22,41 g Eiweiß) in 100 ccm Blut. Die meisten der sonst ermittelten Werte liegen tief unter 20 g Eiweiß, der niedrigste wurde in einem Falle von Carcinoma ventriculi kompliziert mit Glykosurie bei einem 79jährigen dekrepiden Menschen zu 9,46 g Eiweiß, das Maximum des N-Gehaltes im Serum bei einer chronischen Nephritis mit Herzmuskelentartung und ausgedehnter Atheromatose zu 1,336 g N = 8,355 g Eiweiß gefunden, dem der bei dem Cholerakranken beobachtete Serumwert mit 1,301 g N (8,33 g Eiweiß) zunächst steht. Die Schwankungen im Volum der korpuskulären Elemente des Blutes waren noch größer (49,1 bis 9,52 ccm in 100 ccm Blut). (Z. klin. Med. 25. 204—29. Städt. Augusta-Hosp. Köln.) PROSKAUER.

M. Matthes, *Zur Chemie des leukämischen Blutes*. Bei der Chemie des Blutes hat man bisher bezüglich der Eiweißkörper die KÜHNE'schen Unterss. zu wenig oder gar nicht berücksichtigt. Die Trennung der Albumosen u. Peptone gelingt mittels der bisherigen Enteiweißungsverfahren nicht. NEUMEISTER hat bereits darauf hingewiesen, daß durch das SCHMIDT-MÜHLHEIM'sche Verf. nicht alle Albumosen von den Peptonen getrennt werden, DEVOTO giebt das Gleiche für sein Verf. (Fällung mit $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ im Dampf) zu.

Eigene Versuche zeigten, daß das durch den Nd. von basischem essigsäuren Eisenoxyd (SCHMIDT-MÜHLHEIM) das zuerst von NEUMEISTER beschriebene, später von SALKOWSKY u. MÖRNER analysierte Proteid des Hühnereiwisses (93. II. 532.), welches durch Kochen auch bei saurer Rk. nicht gefällt wird, vollständig niedergelassen wird. Reines Metalbumin, welches aus dem Inhalte einer Ovarialcyste dargest. u. ebenfalls durch Kochen nicht koagulabel ist, wird dabei ebenso völlig gefällt. Reine Deuteroalbumose, aus Pepton. sicc. e carne hergestellt, in neutraler Lsg. wird höchst unvollkommen niedergeschlagen; reine Heteroalbumose, aus WIRTE'schem Pepton isoliert, verhält sich ebenso. Aus einer Thymusbouillonkultur, welche keine Albumosen und Peptone enthält, sondern neben reichlichen koagulablen Eiweißstoffen einige schwer fällbare Nucleoalbumine, fällt das basische essigsäure Eisenoxyd alles aus; impft man in diese Bouillon Typhusbacillen ein, so entsteht eine Protalbumose, welche durch Kochen mit Fe_2Cl_6 und Natriumacetat gänzlich niedergeschlagen wird. Diese Resultate bestätigen die NEUMEISTER'schen Angaben.

Nach dem DEVOTO'schen Verf. wird das Proteid des Hühnereiwisses vollständig gefällt, das Metalbumin erleidet dabei eine Zers., wahrscheinlich unter Bildung von Pepton und „tierischem Gummi“. Auch der Thymusnährboden erleidet eine Spaltung unter Bildung einer Albumose (wahrscheinlich Atmidalbumose).

Vf. hat bei leukämischem Blut die KÜHNE'sche Methode, der Trennung angewendet (93. II. 590. 1095), teilweise unter Verwendung von A. als Koagulierungsmittel und gelangte dabei zu folgenden Ergebnissen: 1. für Blutanalysen soll man der allerdings umständlichen Alkoholkoagulation vor dem SCHMIDT-MÜHLHEIM'schen und

DEVOTO'schen Verf. den Vorzug geben, weil man bei ihr sicher ist, keine Albumosen zu übersehen oder künstlich zu erzeugen. — 2. In zwei Fällen von Leukaemie fand sich sowohl im Blute, wie im Serum eine Deuteroalbumose. Dieselbe wurde so gewonnen, daß die eine Hälfte des ausgesalzenen Serums und der Blutkörperchenbodensatz unter absolutem A. $1\frac{1}{2}$ Monate lang gehalten wurde. — 3. Im Serum des einen Falles fand sich reichlich gel., wohl aus dem Zerfall von Blutkörperchen hervorgegangenes Nucleoalbumin. — 4. In den beiden Fällen von Leukaemie fand sich kein echtes Pepton im Blute vor. — 5. Der Stoffwechsel erwies sich in dem einen leukämischen Falle als annähernd normal, die Harnsäureausscheidung in beiden Fällen nur unbedeutend gesteigert. (Berl. klin. Wchschr. 31. 531—34. 556—58. Med. klin. Jena.)

PROSKAUER.

Richard Kissling, *Beiträge zur Kenntnis des Tabakrauches*. ABELES und PASCHKIS hatten unter den Bestandteilen des Tabakrauches einen nicht giftigen KW-stoff und einen von Baen (Nikotin u. Pyridin) vollkommen freien indifferenten Stoff aufgefunden. Vf. berichtet diese Angabe dahin, daß er bereits vor 11 Jahren den nicht giftigen KW-stoff im Tabakrauche konstatiert habe. Derselbe bildet sich aus dem Pflanzenwachs der Tabakblätter durch trockene Destillation; der KW-stoff ist paraffinartig fest. Wenig zweckentsprechend sei ferner die Darst. des indifferenten Stoffes; bei der von den beiden Genannten beobachteten Art der Reinigung wäre es immerhin möglich, daß Nikotin in dem Stoffe zurückgeblieben sei. Pikolinbasen sind in relativ geringer Menge im Tabakrauche enthalten; dagegen erwies sich der Nikotingehalt des letzteren als ein unerwartet hoher; das in einer Cigarre enthaltene Nikotin wird durch den Verbrennungsprozeß nur zum kleinen Teil zerstört. Die relative Nikotinmenge, welche aus einer Cigarre in den Rauch übergeht, hängt in erster Linie von der Größe des nicht verrauchten Cigarrenendes ab. (Arch. Hyg. 20. 211—13.)

PROSKAUER.

Spiro, *Über die entzündungserregenden Eigenschaften der Zimmtsäure*. Bei intravenöser Injektion äußert die Zimmtsäure zunächst eine ausgesprochene positiv chemotaktische Wirk. Schon 1% ige Legg. des Natriumsalzes zeigten nach 48 bis 72 Stdn. häufig, 5% ige Legg. regelmäßig diese Wirk. Bei Einspritzung der als chemotaktisch befundenen Derivate der Zimmtsäure oder einer Zimmtsäure-Eidotteremulsion in die Ohrvene von Kaninchen trat intensive Leukocytose auf, die auch wieder hauptsächlich durch polynukleäre Zellen charakterisiert war. Die letzteren sollen „aus den lymphoiden Organen“ stammen, aus denen sie durch chemotaktische Anlockung ins Blut übergeführt werden. Die Zimmtsäure ist im stande, ohne Mitwirkung von Bakterien seröse u. auch eitrige Entzündung zu erzeugen. Die Fieberscheinungen, welche nach intravenöser Zimmtsäureinjektion in größeren Dosen nicht selten beobachtet wurden, bezeichnet Vf. als ein Fermentfieber, welches seine Entstehung der auftretenden starken Leukocytose verdankt, wodurch bei dem späteren Zerfall der Leukocyten sich Fermente im Blute zu entwickeln vermögen. (Diss. Berlin 1893; Hyg. Rundsch. 4. 438.)

PROSKAUER.

Emil Schütz, *Das Vorkommen von Fleischmilchsäure in pathologischen Harnen*. Durch die bekannten Verss. MNKOWSKI's, sowie durch neuere Unters. von ARAKI (91. I. 758) und ZILLESSEN (91. II. 43) ist das Auftreten von Milchsäure im Harn einerseits als Folge des Ausfalls der Leberfunktion, andererseits als Folge des O-Mangels festgestellt worden. Das Ergebnis dieser Verss. legte die Prüfung nahe, ob nicht auch beim Menschen analoge Vorgänge das Auftreten dieser Säure im Harn begünstigen. Bei der spärlichen Anzahl sichergestellter Thatsachen über das Vorkommen von Milchsäure im Menschenharn erschienen weitere Unters. nicht überflüssig. Um nun geringe Mengen von Milchsäure im Harn aufzufinden, hat Vf. nach dem Vorschlage von HUPPERT die Thatsache benutzt, daß fleischmilchsaures Zink aus alkoh.

Leg. durch Ä. sehr vollständig gefällt wird. Der anfänglich gelatinöse Nd. verwandelt sich beim Verweilen in der Fl. in schöne Krystalldrusen. Zur Prüfung des Verf. hat Vf. zu Harn eine bestimmte geringe Menge milchsauren Zinks gesetzt u. dieses wieder abgeschieden.

Der Harn wurde entweder direkt eingedampft oder vorher mit neutralem essigsauren Blei ausgefällt u. das Filtrat mit H_2S behandelt. Dann wurde der sirupöse Abdampfungsrückstand wiederholt mit A. ausgekocht, der Auszug nach dem Erkalten filtriert und die Leg. von A. befreit. Der Rückstand wurde dann nach Zusatz von viel Phosphorsäure in dem Apparat von SCHWARZ durch 24 Stdn. mit Ä. extrahiert. Im Rezipienten sammelte sich unter dem Ä. eine dunkelbraune Fl. an, von welcher der Ä. abgehoben und dann verdunstet wurde. Die Leg. des Rückstandes in W. wurde mit Zinkcarbonat gekocht. Das Filtrat wurde stark eingeeengt, mit 96%igem A. und dann mit Ä. versetzt, solange noch ein Nd. entstand. Von dem angewandten fleischmilchsauren Zink wurden 56%, ohne Bleifällung des Harns wiedergefunden, aber nur 35% nach Bleifällung. Bei der Bleifällung geht also erheblich mehr Substanz verloren, als ohne dieselbe. Aus diesem Grunde wurde bei der Unters. pathologischer Harne die Fällung mit Bleizucker unterlassen. Überhaupt gestalteten sich die Verhältnisse bei den pathologischen Harnen weit ungünstiger, als bei den Kontrollbestimmungen.

Zur Unters. gelangten Harne von 30 Krankheitsfällen, darunter Krebs, Lungentuberkulose, Herzfehler, Leukämie etc. In keinem Falle konnte aber Fleischmilchsäure nachgewiesen werden. (Ztschr. physiol. Chem. 19. 482—87. 23/6. Prag, med.-chem. Inst. d. k. k. deutsch. Univ.)

SACHSSE.

Benno Markwald, *Ein Fall von Kali chloricum-Vergiftung*: Vf. beschreibt einen Fall, wo durch übermäßigen Gebrauch einer Kaliumchloratlsg. (ca. 3,3% ig.) beim Gurgeln, wobei zugleich Fl. verschluckt worden war, sich eine akute Kaliumvergiftung eingestellt hatte. Die dabei zu Tage getretenen Intoxikationserscheinungen werden eingehend beschrieben. Der Urin zeigte alle für die Kaliumchloratvergiftung, resp. die dadurch bedingte Hämoglobinurie charakteristischen Merkmale. Der zuerst gelassene Urin war tief dunkelbraun, von saurer Rk., klebriger Konsistenz u. D. 1,013. Beim Stehen setzte sich ein dichtes, dunkles Sediment ab, während die Fl. in den oberen Schichten heller war; beim Kochen entstand ein braunes Gerinnsel. Mkr. fehlten rote Blutkörperchen, dagegen enthielt das Sediment einen feinkörnigen, braunen Detritus u. auch größere Hämoglobinschollen, neben einer reichlichen Anzahl hyaliner Cylinder, z. Tl. mit braunen Körnern u. Nierenepithelien bedeckt. Der am zweiten Tage entleerte Urin war noch dunkler, als der ersttägige, er nahm aber mit eintretender Genesung des Patienten nach u. nach an Helligkeit zu. (Obl. inn. Med. 15. 641—45. 14/7. Gießen.)

PROSKAUER.

Pritzkow, *Bleivergiftungen infolge der Verwendung von geschmolzenem Bleizucker zum Ausbeuern eines Mühlsteines*. In einem Dorfe (Lang-Göns) bei Gießen erkrankte im Winter 1893 eine Anzahl Personen unter Erscheinungen, welche auf Bleivergiftung schließen ließen. Der Verdacht fiel auf das verwendete Mehl, weshalb verdächtige Mehl- und Brotproben untersucht wurden. In 7 der ersteren und 3 der letzteren fand sich in der That ein mehr oder weniger hoher Bleigehalt. Bei Inspektion der Mühle, die das Mehl geliefert hatte, fanden sich Mühlsteine vor, deren einzelne Teile mit Gips verkittet waren, u. ferner Teile einer Masse, mit welcher verschiedene Vertiefungen des Steines ausgefüllt waren. Im Gips u. in der Füllmasse, die nach Angabe des Müllers aus Alaun bestehen sollte, fand sich Blei vor; die suspekten Füllm. bestand aus fast reinem Bleizucker. (Z. Hyg. 17. 164—66. Chem. Unters.-Amt. Gießen.)

PROSKAUER.

Giuseppe Quargnali und Pietro Albertoni, *Chronische Bleivergiftung durch Puder*. Vff. beschreiben die Krankheits Symptome und die angewandten Heilmittel, die endlich Erfolg hatten. (Annali Chim. Farm. 19. 257—59. Mai.) SACHSSE.

August Becker, *Ältere und neuere Theorien über das Wesen der Blausäurevergiftung mit Berücksichtigung ihrer gerichtsarztlichen Verwertung*. Vf. liefert eine kritische Zusammenstellung über die Theorien der Blausäurevergiftung u. kommt zu dem Schlusse, daß durch die Arbeit GEPPERT's (89. I. 611) alle früheren Theorien, so namentlich die PRAGER'sche, widerlegt sind. Durch STRASSMANN, welcher bei der spektrosk. Unters. des Blutes blausäurevergifteter Tiere unter Ausschluss des Luftzutritts das charakteristische Oxyhämoglobinspektrum nachwies, ist die GEPPERT'sche Theorie weiter gestützt worden.

Entnimmt man einem mit CNH vergifteten Tiere Blut mittels der PRAVAZ'schen Spritze, so gelingt der Nachweis der Streifen des Reduktionshämoglobins deshalb nicht, weil selbst der Zutritt der minimalsten Luftmenge eine Oxydation herbeiführt. Der praktische Gerichtsarzt wird also auf die Art des Nachweises einer Blausäurevergiftung verzichten müssen. Das Verf. von KOBERT (91. II. 591), beruhend auf dem spektrosk. Nachweis des Cyanmethämoglobins, ist nach des Vfs. Vers. ebenfalls unsicher; es liege hier eine Erscheinung vor, die entweder sehr inkonstant sei oder sich nur unter besonders günstigen Versuchsbedingungen nachweisen lasse. Die neueren Unters. über die Blausäurevergiftung böten daher ein sehr großes theoretisches Interesse, aber kein praktisch-verwertbares Ergebnis für die gerichtsarztliche Diagnose dieser Vergiftung. (Diss. Berlin 1893.)

PROSKAUER.

W. S. Klimenko, *Zur Frage der Vergiftung mit Fischgift*. Vergiftungen durch Fischgift treten (vornehmlich in den südlichen Gegenden) nach dem Genuß von Hausen (Beluga), Sterlett, Stör, Sewriuga, Lachs u. Hering in ungekochtem Zustande auf. Hitze zerstört das Gift. Nach ANREP entsteht dasselbe durch die Lebensfähigkeit eines besonderen Mikroorganismus u. gehört zu den Ptomainen. Vf. beschreibt die bei Vergiftungen nach Genuß giftiger Fische auftretenden Symptome u. hält eine strenge Überwachung des Fischhandels durch Erweiterung der Befugnisse der Sanitätsbeamten für wünschenswert. (Pharm. Z. f. Rußland. 33. 389—90. 19/6.)

PROSKAUER.

R. Pfeiffer, *Weitere Untersuchungen über das Wesen der Choleraimmunität u. über spezifisch baktericide Prozesse*. Gemeinschaftlich mit ISAEFF (94. I. 1084) hatte Vf. den Nachweis geführt, daß das Serum von Tieren, welche aktiv gegen Cholera immunisiert sind, nur gegen diese Vibrionenart eine spezifische Wirkung auszuüben vermag, während es den übrigen Bakterienarten gegenüber sich nicht anders verhält, wie das Blutserum normaler Tiere. Auch geht aus den früheren Vers. hervor (93. II. 91), daß der Vorgang der passiven Immunisierung durch das Serum nicht auf der Übertragung präformierter im Serum gel. chem. Körper beruhen kann. Injiziert man gegen Cholera immun gemachten Meerschweinchen intraperitoneal Choleravibrionen, u. entnimmt man bald nach der Injektion Proben von dem peritonealen Exsudat, so bemerkt man, wie sich die Choleravibrionen ohne irgend wesentliche Beteiligung von Phagocyten frei im Bauchhöhlenexsudat auflösen, indem sie dabei dem Peritonealinhalt eine eigentümlich schleimige, fadenziehende Beschaffenheit verleihen. Dadurch ist für die intraperitoneale Cholerainfektion der Meerschweinchen die METSCHNIKOFF'sche Phagocytentheorie definitiv als irrig dargethan. Außerhalb des Tierkörpers vermag das immune Serum nicht seine auflösende Kraft zu entfalten. Gegen Cholera immunisierte Tiere besitzen ein Exsudat, welches andere Vibrionen nicht zu beeinflussen vermag. So z. B. wurden sog. Nordhafenvibrionen, die tierpathogen sind, die Indolrk. geben u. sich nur durch ihre Kolonienform auf der Gelatineplatte von den Choleravibrionen unterscheiden, vom Exsudat aus der Bauchhöhle eines gegen Cholera

immun gemachten Tieres nicht gelöst. Umgekehrt werden Cholerabacillen nicht verarbeitet von dem Serum eines gegen den Nordhafenvibrio immunisierten Tieres, wohl aber der letztere. Injiziert man einem Tiere das hochimmune Serum eines anderen in die Bauchhöhle zusammen mit Choleravibrien, so kann man auch hierbei den Auflösungsprozess verfolgen, der nur innerhalb des Körpers vor sich geht. Weitere Verss. zeigten, daß post mortem die Auflösung der Bacillen erlischt.

Dieses Verhalten läßt sich zur Differenzierung der Choleravibrien von anderen ihnen ähnlichen verwenden; dies ist in schwierigen Fällen der Choleradiagnose z. B. zur Identifizierung von aus W. gezüchteten Vibrienkulturen von großer Wichtigkeit. Man verfährt hierbei derart, daß man von der in Frage stehenden Kultur zwei gleichgroßen Meerschweinchen je eine Dose in 1 ccm Bouillon intraperitoneal beibringt. Tier I erhält mit der Bouillon gemischt 0,02—0,05 Choleraserum, Tier II eventuell die gleiche Dosis normalen Meerschweinchenserums. Nach 20, 30, 40 und 60 Min. entnimmt man beiden Tieren aus der Bauchhöhle Tröpfchen des Exsudates. Sind bei Tier I schon nach 20—30 Min. die Vibrien total in Körnchen verwandelt, während bei II noch nach 1 Stunde zahlreiche wohlerhaltene und z. Tl. bewegliche Kommabacillen sich konstatieren lassen, so spricht dies für die Choleranatur der geprüften Kultur. (Z. Hyg. 18. 1—16. Inst. f. Infektionskr. Berlin.) PROSKAUER.

Pharmazeutische Chemie.

J. Menkes, Zur Darstellung von Calcium phosphoricum. Das nach der Ed. VI Österr. Pharmakopöe aus schwach ammoniakal. Lsg. von CaCl_2 durch Natriumphosphat gefällte Calciumphosphat ist kein einheitliches Prod. Die neue Pharmak. fällt die mit Essigsäure schwach sauer gemachte CaCl_2 -Lsg. mit einer w. Natriumphosphatlsg., in der Voraussetzung, unter dieser Bedingung ein Salz konstanter Zus. zu erzielen. Nach den Verss., die Vf. angestellt hat, ist es für die Einheitlichkeit des Präparates zweckmäßiger, entgegen der Vorschrift der Pharmakopöe die Fällung des Ca-Salzes mit Natriumphosphat bei gewöhnlicher Temperatur vorzunehmen, wie das Deutsche Arzneibuch es verlangt. Das in der Kälte ausgeschiedene Salz nimmt nach mehrstündigem Stehen in der Fällungsaufflössigkeit eine krystall. Beschaffenheit an; auch die Ausbeute ist in der Kälte besser, ohne daß dadurch die chem. Konstitution des Präparates eine Veränderung erfährt.

Die von der Österr. Pharmakopöe als Identitätsrk. verlangte Prüfung mit Höllenstein ist für die richtige Beurteilung der geforderten Konstitution des Salzes unzureichend, weil auch das tertiäre Calciumphosphat oder auch Gemische des sek. und tert. Salzes ihr Genüge leisten. Wenn der Apotheker das offizielle Calciumphosphat aus dem Handel bezieht, wird er behufs Gewinnung einer Gewähr für die richtige Darst. desselben das Prüfen des Glührückstandes mit AgNO_3 , resp. die Ermittlung des Prozentgehaltes an Glührückstand kaum umgehen dürfen. (Pharm. Post. 27. 297—99. Czernowitz.) PROSKAUER.

E. Burcker, Beständigkeit wässeriger Sublimatlösungen. Gewöhnliches W., wie Quellwasser, bewirkt in verd. Lsgg. augenblickliche Zers. des HgCl_2 , und diese Zers. setzt sich unter dem gemeinsamen Einflusse von Luft und Licht, organischem und anorganischem Staube etc. fort. Entzieht man die Lsg. der Luft und dem Lichte, so hört die Zers. auf oder wird wenigstens ganz unbedeutend. Die Lsgg. des Quecksilberchlorids in reinem, destilliertem W. erleiden nur eine unbedeutende Zers., selbst wenn sie der Luft und dem Lichte ausgesetzt werden. (C. r. 118. 1345—47. [11/6.*].) SACHSSE.

J. de Groot, Neue Eiseneiweißpräparate. Vf. untersuchte ein im Handel vorkommendes Präparat: „Liquor ferri albuminati Dr. GRAMM“, welches 0,4% Fe an

Eiweiß gebunden enthalten sollte. Es zeigte sich jedoch, daß der größte Teil des Eisens darin nicht an Eiweiß gebunden, sondern in Form von Hydrat vorhanden war. Das an Eiweiß gebundene Eisen zeigt außer den schon bekannten Unterschieden noch die Eigentümlichkeit, daß es durch den elektrischen Strom nicht am negativen Pol abgeschieden wird. Es tritt dagegen hier H-Entw. ein. Dies soll auch bei dem neuesten Eisenpräparat, dem Ferratin von BOEHRINGER, der Fall sein, dessen Wert übrigens Vf. wegen seiner Unlöslichkeit bezweifelt. (Nederl. Tijdschr. Pharm. 6. 163—67. 11/6. Rotterdam.) MUHLERT.

H. Beckurts, *Adeps Lanae Marke „N. W. K.“* Vf. hat verschiedene Proben, die dem Handel und der Fabrik der Norddeutschen Wollkämmerei etc. in Bremen entstammten, auf ihren Chlorgehalt untersucht. Als Resultat dieser Unters., denen auch Präparate des Lanol. anhydr. LIEBREICH unterworfen wurden, ergab sich, daß dieselben allen Anforderungen, welche der Deutsche Apothekerverein stellt, genügen. Ferner konnte Vf. nicht wie LIEBREICH beobachten, daß Adeps Lanae nach $\frac{1}{2}$ stünd. Erhitzen auf 120° im Ölbad erkennbar dunkler gefärbt wird. Bei der LIEBREICH'schen Unters. (Prüfung des alkoh. Auszuges) ist darauf zu achten, daß die alkoh. Wollfettlag. vollständig erkaltet ist, weil sonst infolge der durch den Zusatz von alkoh. AgNO₃-Lsg. erfolgenden Abkühlung eine Ausscheidung von Wollfett stattfinden u. für AgCl gehalten werden könne. Die Angaben LIEBREICH's (94. I. 1090) über das Verhalten des alkoh. Auszuges mit AgNO₃ beim Erwärmen, woraus er auf die Ggw. gechlorter Cholesterinäther schließt, können nicht zutreffend sein. Beim Erwärmen scheidet sich sowohl bei Adeps Lanae, als auch Lanol. anhydr. metall. Ag aus, dessen Entstehung nichts Wunderbares unter den obwaltenden Verhältnissen bietet. Die CARIUS'sche Methode ist für die Bestimmung des Chlors im Wollfett nicht geeignet, weil man hierbei nur geringe Mengen des letzteren verwenden kann. Nimmt man statt 0,5 g Wollfett 2 g, so erfolgt bei der Zerstörung mit HNO₃ bei 180° eine Zertrümmerung des geschlossenen Rohres. Vf. hat deshalb 3 g Adeps Lanae und Lanol. anhydr. einmal durch Schmelzen mit Na₂CO₃ und KNO₃, dann durch Erhitzen mit Kalk auf die Anwesenheit von Chlor untersucht und nur unwägbare Mengen (0,007% Cl) gefunden.

Vf. hat noch niemals, wie P. LOHMANN, Präparate von Adeps Lanae gesehen, welche sich durch widerlichen Geruch hervorthaten, u. hält dieses Präparat für eine reine und dem Lanolin ebenbürtige Salbengrundlage. (Apoth.-Ztg. 9. 470—71. 16./6. [Mai]. Braunschweig.) PROSKAUER.

L. Spiegel, *Über den Nachweis von Chlor im Wollfett*. Die Arbeit polemisiert gegen die Mitteilung von BECKURTS (s. vorst. Ref.), dem er vorwirft, bei Abgabe eines Gutachtens einen anormalen Bestandteil des Untersuchungsobjektes übersehen zu haben. Den Einwand, welchen BECKURTS gegen die von LIEBREICH angegebene Prüfungsmethode auf den Chlorgehalt von Adeps lanae gemacht hat, glaubt Vf., auf Grund eines Vers., welcher geschildert wird, zurückweisen zu können. Darnach ist der beim Kochen der alkoh. Lsg. von Wollfett mit AgNO₃ entstehende Nd. nicht, wie BECKURTS anführt, metallisches Silber, sondern AgCl. Die Behauptung BECKURTS, daß sich in 0,5 g einer Substanz, die 0,25% Chlor enthalte, das letztere nicht mehr genau bestimmen lasse, wird mit leeren Worten zurückzuweisen gesucht. Schließlich hält Vf. Herrn BECKURTS eine Vorlesung, wie man Einschlußröhren zu behandeln habe! (Hoffentlich wird Herr B. die Antwort nicht schuldig bleiben! D. Ref.) (Apoth.-Ztg. 9. 511—12. Berlin.) PROSKAUER.

H. Beckurts, *Adeps Lanae*. Vf. weist nach, daß es SPIEGEL nicht gelungen ist, seine Behauptungen (s. vorst. Ref.) zu widerlegen, daß beim Kochen von 0,5 g Adeps Lanae mit 40 ccm abs. A., Filtrieren der erkalteten Mischung u. Zusatz einer alkoh. Lsg. von AgNO₃ ein Nd. von AgCl nicht entsteht, daß ferner auch beim Erwärmen der

erkalteten alkoh. Wollfettlsg. mit einer alkoh. AgNO_3 -Lsg. kein Nd. von AgCl sich bildet, höchstens eine schwache Reduktion des AgNO_3 nach längerem Erwärmen eintritt; ferner daß bei einem Gehalt von 0,25% Cl , welche Menge LIEBREICH im Adeps Lanae gefunden haben will, auch niemals ein reichlicher Nd. von AgCl bei Benutzung von 0,5 g Adeps L., sondern höchstens eine schwache Opaleszenz entstehen kann, u. schließlich, daß Spuren von Chloriden, welche nur nach der Methode von CARIUS, durch Schmelzen mit Soda und Salpeter u. durch Erhitzen mit Kalk in größeren Mengen Wollfett erkennbar sind, sich auch im Lanolin LIEBREICH (wohl auch in anderen Salbengrundlagen) nachweisen lassen.

Vf. hat ferner nach dem gleichen Verfahren, wie SPIEGEL es ausführte, 300 g Wollfett mit absol. A. 1 Std. im Wasserbade erwärmt, erkalten gelassen u. filtriert; zu dieser Lsg. wurde alkoh. AgNO_3 -Lsg. zugesetzt. Es entstand in keinem Falle auch nur die leiseste Trübung infolge von AgCl . Vf. hält deshalb seine Ansicht aufrecht, daß Adeps Lanae frei von Chloriden ist. Im übrigen sei es für den therapeutischen Wert eines Wollfettes oder anderen Fettes gleichgültig, ob dasselbe Spuren von Chlor in Form von Chloriden enthält. (Apoth.-Ztg. 9. 543. 11/7. Braunschweig.) PROSKAUER.

Carl Arnold, *Mein letztes Wort über den Chlorgehalt des Adeps Lanae*. Vf. erwidert LIEBREICH (S. 170), daß das Bremer Adeps Lanae chlorfrei befunden sei, wenn dasselbe nach der von LIEBREICH angegebenen Prüfungsmethode des alkohol. Auszuges mit AgNO_3 untersucht worden war. Die vom Vf. in zwei Proben auf elementaranalyt. Wege gefundenen Chlormengen waren kaum quantitativ zu bestimmen. LIEBREICH scheine von seinem zuerst empfohlenen Prüfungsverf. abgegangen zu sein und stelle jetzt höhere Ansprüche an das Präparat. Die CARIUS'sche Methode, mit 1,0 g Wollfett ausgeführt, sei ungenügend; besser wäre es, in eine Schmelze von Soda und Salpeter nach und nach 5 g Wollfett einzurühren. In diesem Falle finde man allerdings selbst in den blombierten Büchsen der Bremer Fabrik hin und wieder unwägbare Mengen von Chlor; aber eine Probe von Lanol. anhydr. LIEBREICH enthielt solche ebenfalls. Vf. hält es für eine Empfehlung des Adeps Lanae, wenn man nichts anderes daran auszusetzen weiß, als diesen Chlorgehalt. Es sei unerklärlich, warum der Chlorgehalt des Adeps suillus u. des Unguent. Paraffini, welcher stets zu konstatieren ist, diesen Präparaten nicht die gleichen nachteiligen Wirkungen erteilt, wie dem Adeps Lanae. (Pharm. Ztg. 39. 440—41. 23/6. Hannover.) PROSKAUER.

G. Pellizzari und G. Cuneo, *Uraxol und Triaxol*. (Gaz. chim. ital. 24. I. 499 bis 511. — C. 94. II. 168.) ARENDT.

F. A. Flückiger, *Australische Manna*. Die australische Manna stammt von Myoporum platycarpum und wurde zuerst von K. H. BENNET beschrieben. Sie soll anfangs weiß oder doch wenig gefärbt sein, allmählich aber bräunlich oder sogar rötlich werden, zuerst schaumig aussehen und später erst erdige Beschaffenheit annehmen. Nach J. H. MAIDEN enthält diese Manna:

Mannit	89,65 %
Feuchtigkeit	3,50 „
Reduzierenden Zucker	2,87 „
Andere Zucker, durch Inversion ermittelt	0,51 „
Durch Bleiessig fällbare Stoffe	2,37 „
Mineralbestandteile	1,10 „

Die Myoporum-Manna ist in Südwest-Australien sehr verbreitet. Die Droge, welche Vf. von MAIDEN erhielt, ist von vorherrschend mattgrauer Farbe, stellenweise weiß, durch und durch kryst.; Geruch und Geschmack erinnern ganz an die Manna aus Fraxinus Ornus. Mit dem 10-fachen Gew. W. giebt Myoporum-Manna eine bräunliche, neutrale Lsg., die sich mit Tierkohle leicht entfärbt. Bleiessig liefert eine kaum

merkliche Trübung. An der Luft nicht hygroskopisch. Aus der wss. Lsg. kryst. bald Mannit heraus. TSCHIRCH fand 3,79% Traubenzucker in der Trockensubstanz. Der Aschengehalt betrug 0,5%. HELMS behauptet, daß die Mannausscheidung bei *Myoporum platycarpum* durch Insektenstiche veranlaßt werde; Vf. fand in der Manna jedoch keine Insektenreste. Die *Myoporum*-Manna, welche übrigens nur bei *M. platycarpum* auftritt, kann die sicilianische Manna ersetzen. Unlängst hat JANDRIER an *Platanus orientalis* eine Manna mit bis 90% Mannit beschrieben. (Arch. d. Pharm. 232. 311—14. [4/5.])

HEFELMANN.

Analytische Chemie.

Th. Kyll, Kälteapparat (Fig. 18). Dadurch, daß der mittleren Kugel des LIEBIG'schen Apparates die Form eines Kegels gegeben wird, läßt sich der Apparat aufstellen und vereinigt somit die Vorzüge des LIEBIG'schen und des GRISLER'schen Apparates. (Chem.-Ztg. 18. 1006. 4/7.)

BODLÄNDER.

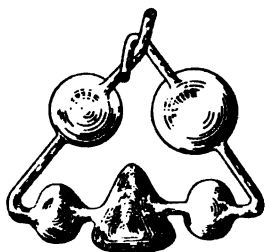


Fig. 18.



Fig. 19.

Th. Kyll, Absorptionsapparat (Fig. 19). Die WINKLER'sche Absorptionsschlange kann infolge der Einfügung des als Fuß dienenden kegelförmigen Kölbchens mehr Fl. fassen; gleichzeitig wird der Apparat weniger zerbrechlich, u. die Druckhöhe der Fl. wird verringert. (Chem.-Ztg. 18. 1006. 4/7.)

BODLÄNDER.

Fr. Rüdorff, Quantitative Analyse durch Elektrolyse. (Forts. von 93. II. 622.) Bei der elektrolytischen Bestimmung des Quecksilbers ist es zweckmäßig, nicht mehr als 0,2 g anzuwenden, damit beim Abspülen der Schale nicht Tröpfchen von Hg sich bilden und abfließen. Sind fremde Metalle zugegen, so darf die Menge freier Säure nicht zu gering sein, damit die Metalle nicht als Amalgam sich mit dem Quecksilber ausscheiden. Zur Abscheidung von Quecksilber neben Kadmium versetzt man die Lsg. mit 2—5 ccm HNO_3 , D. 1,2, und verdünnt auf 120 ccm. Zur Bestimmung des Quecksilbers neben Zink kann man Lsgg. der Chloride oder Nitrate verwenden. Man fügt zur säurefreien Lsg. 1 ccm HNO_3 oder 10 Tropfen konz. H_2SO_4 , verdünnt auf 120 ccm u. elektrolysiert mit 2—3 Elementen. Bei Anwendung von vier Elementen enthält das Quecksilber Zink. Die Elektrolyse ist nach 8 Stunden beendet; das Quecksilber haftet gut an der Schale. Zur Abscheidung von Quecksilber neben Eisen oder Nickel versetzt man die Lsg. mit 4—5 Tropfen konz. H_2SO_4 , verdünnt auf 120 ccm und elektrolysiert mit 2—3 Elementen. — Vor Abscheidung des Nickels muß sämtliche HNO_3 durch wiederholtes Abrauchen mit H_2SO_4 entfernt sein, weil sonst das Nickel nicht vollständig ausfällt. Die Lsg. des Sulfats versetzt man mit einigen Gramm Natriumsulfat u. einem Überschuß von 25—30 ccm NH_3 u. elektrolysiert mit 6 Meidinger-Elementen. Quecksilber u. Mangan können neben einander in einer

Operation abgeschieden werden; es ist aber besser, jedes Metall aus besonderer Lag. zu fällen und für die Bestimmung des Mangans die Schale als Anode zu benutzen. Man elektrolysiert mit 2 Elementen. (Z. Angew. Ch. 1894. 388—89. 1/7.) BODL.

L. L. de Koninck und **Ed. Nihoul**, *Bestimmung des Schwefels in organischen Substanzen*. Als Oxydationsgemisch verwenden die Vff. ein inniges Gemenge von Calciumnitrat u. Kalk. Zu seiner Bereitung werden 5 Tle. Kalk in kleinen Stücken in einer Porzellanschale nach und nach mit einer Lösung von einem Teil trockenen Calciumnitrates in $\frac{1}{4}$ Tl. W. übergossen. Man erhitzt dann das Gemisch unter Umrühren, bis man ein regelmäsig u. fein granuliertes Produkt erhält. Zur Best. des Schwefels in festen Substanzen erhitzt man dieselben mit dem obigen Reagens gemischt im einseitigen geschlossenen Glasrohr von etwa 40 cm Länge, in der Weise, daß vor u. hinter der Substanz sich eine Schicht des reinen Kalkgemisches befindet. Nach Beendigung der Verbrennung bringt man den Inhalt des Rohres, welcher sich leicht ablöst, falls man nicht zu hoch erhitzte, in ein Becherglas mit W., fügt Salzsäure hinzu und füllt die Lag. mit Chlorbarium. Der gelöste Kalk wirkt hierbei in keiner Weise störend, die Verbrennungsgase enthielten keine Spur von Schwefel, schweflige Säure wird bei der Oxydation nicht gebildet. Handelt es sich um die Best. des Schwefels in einer flüssigen, aber wenig flüchtigen Substanz, so wird dieselbe in einem beiderseitig offenen, kapillar ausgezogenen Röhrchen abgewogen und dann in das Verbrennungsrohr eingeführt, so daß die am geschlossenen Ende befindliche Kalkschicht die Fl. aufsaugt. Sehr flüchtige Substanzen werden in ein kleines tariertes U-Rohr mit Kugel gebracht, dessen beide horizontal umgebogene Enden lang ausgezogen sind. Dieselben werden zugeschmolzen u. mit der Feile angeritzt. Das eine Ende des U-Rohres wird dann mittels Kautschukschlauch mit dem seiner ganzen Länge nach mit dem Oxydationsgemisch beschickten Rohr verbunden, während das andere mit einem kleinen Apparat kommuniziert, welcher einen schwachen Luftstrom giebt. Man erhitzt dann das Verbrennungsrohr seiner ganzen Länge nach, bis nitrose Dämpfe erscheinen, zerbricht die beiden ausgezogenen Enden des U-Rohres im Schlauch u. drückt die Fl. mittels eines sehr langsamen Luftstromes in das glühende Kalkgemenge. Die angeführten Analysen geben sehr befriedigende Resultate. (Mon. scient. [4.] 8. 1894. 504—8. [Mai] Analyt. Lab. d. Univ. Lüttich.) MEYER.

F. A. Gooch u. **D. Albert Kreider**, *Nachweis von Alkaliperchloraten bei Gegenwart von Chloriden, Chloraten und Nitraten*. Erhitzt man Chloride mit Perchloraten auf hohe Temperaturen, so macht der aus dem Perchlorat sich entw. O aus den Chloriden Cl frei. Im CO_2 -Strome erhitzt, ergab ein Gemenge von KClO_4 u. Al-Na-Chlorid etwa die berechnete Menge Cl; ein ähnliches Resultat wurde erzielt, wenn man in einer CO_2 -HCl-Atmosphäre arbeitete, oder wenn man Al-Na-Chlorid durch CdJ, oder ein Gemenge von ZnCl_2 u. KJ, HPO_3 u. KJ etc. ersetzte. Weitaus die besten Resultate wurden durch Erhitzen von geschm. ZnCl_2 und Perchlorat erzielt. Es ließen sich auf diese Weise in der mit KJ-Lag. beschickten Vorlage noch 0,000 05 g KClO_4 neben viel Chlorid und Chlorat sicher erkennen. Man dampft bei Ggw. von Nitraten die Lag. mit stärkster HCl zur Trockne, behandelt den Rückstand mit 2 ccm gesättigter MnCl_2 -Lag. in stärkster HCl, verdampft zur Trockne, raucht nochmals mit konz. HCl ab, fällt Mn durch Na_2CO_3 -Lag. aus, verdampft das Filtrat vom MnCO_3 zur Trockne und schmilzt den Rückstand mit geschm. ZnCl_2 . Nach diesem Verf. ließen sich noch 0,0001 g KClO_4 neben 0,1 g KClO_4 oder KNO_3 mit aller Schärfe nachweisen. (Am. J. Science, SILLIMAN [3.] 48. 38—40. Kent. Chem. Labor. of Yale College.) HEFELMANN.

A. Villiers und **M. Fayolle**, *Nachweis von Chlorwasserstoffsäure*. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] 11. 721—23. — C. 94. II. 110.) ARENDT.

Rudolf Benedikt, *Ist Adeps lanae N. W. K. chlorhaltig?* Vf. konnte sich überzeugen, daß Adeps lanae den an ein solches Präparat zu stellenden Anforderungen entspricht. Für die Bestimmung des Chlorgehaltes wurden 20–30 g über glühendem Kalk destilliert; in dieser Weise untersuchte ältere Proben gaben 0,135, bzw. 0,15%, Chlorgehalt; neuere Proben enthielten dagegen nur Spuren von Chlor. Die **CARIUS**'sche Methode ist zur Feststellung der letzteren ungeeignet. Aber selbst nach letzterer ausgeführte Bestimmungen ergaben unter Anwendung aller Kautelen im Adeps lanae neueren Ursprungs höchstens 0,005% Chlor. Daß andere Analytiker größere Mengen gefunden haben, läßt sich möglicherweise auf die bei der Oxydation der Fette beobachtete Blausäurebildung und die Entstehung von AgCN zurückführen; auch ist der nachgewiesene Chlorgehalt gewisser Glassorten dabei zu berücksichtigen. Die Abspaltung des Chlors aus chlorhaltigen Fetten in Form von AgCl vollzieht sich leicht unter gewöhnlichem, nicht erhöhtem Druck beim Erhitzen mit HNO_3 u. AgNO_3 . (Pharm. Ztg. 39. 484–85. 11/7.)

PROSKAUER.

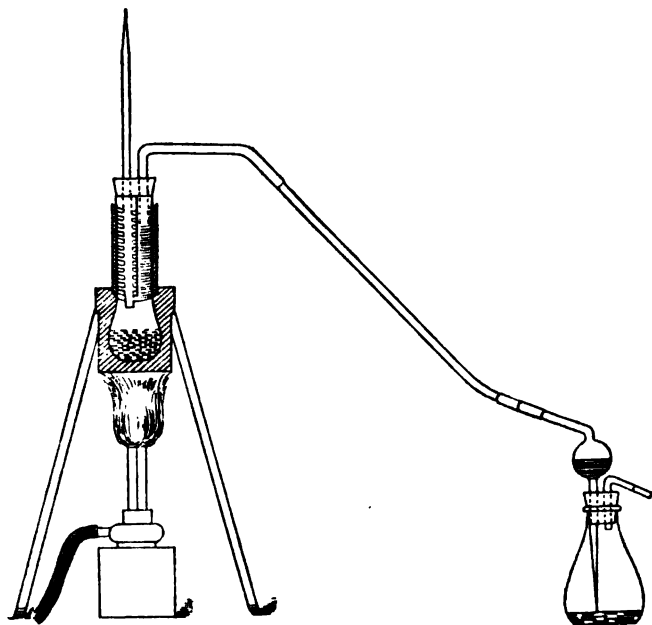


Fig. 20.

Fritz Voit, *Die Stickstoffbestimmung im Harn nach Schneider-Seegen*. Die Methode von **SCHNEIDER-SEEGEN** wird nach dem Urteile des Vfs. mit Unrecht als fehlerhaft angesehen. Sie kommt vielmehr an Genauigkeit der Bestimmung von **KJELDAHL-WILFARTH** gleich, an Bequemlichkeit übertrifft sie dieselbe und führt obendrein in kürzerer Zeit zum Ziele. Die Methode wird in dem Münchener physiologischen Laboratorium seit langer Zeit in folgender Weise ausgeführt. Der Apparat (Fig. 20) besteht aus einem langhalsigen Kolben aus Kaliglas, dessen Kautschukstopfen die lange Glasröhre zur Abführung des entweichenden Ammoniaks und die oben in eine Spitze ausgezogene Glasröhre trägt. Über den oberen Teil der Ableitungsröhre ist ein Kautschukschlauch geschoben, der vom Pfropfen bis etwas über die zweite Knickung des Rohres reicht. Dadurch wird beim Erhitzen der Ansatz

von Kondensationswasser im oberen Teile der Glasröhre verhindert. Zur Aufnahme des Glaskolbens dient ein kupfernes Sandbad. Der ausgebauchte Teil des Kolbens wird dann je nach der Menge des zur Analyse verwendeten Harnes mit mehr oder weniger feinkörnigem Natronkalk gefüllt. Die Kolben, wie sie Vf. anwendet, sind so groß, daß die Anfüllung des ausgebauchten Teils bis zur Hälfte zur Aufnahme von 10–15 ccm Fl. genügt. Es sind dann ungefähr 80 g Natronkalk erforderlich. Nach dem Einpipettieren des Harns wird der Stopfen rasch aufgesetzt, der Kolben in das Sandbad gestellt u. nun so weit Sand nachgefüllt, daß der untere kugelige Teil allseitig von Sand umgeben ist. Der aus dem Sandbade herausragende Teil des Kolbens wird durch zwei Blechhülsen umschlossen.

Zum Erhitzen dient ein Dreibrenner, den man die erste Viertelstunde nur mit kleiner Flamme brennen läßt. Nach den Erfahrungen des Vfs. ist einstündiges Erhitzen ausnahmslos auch für 10 ccm Harn genügend. Ist die Verbrennung zu Ende, so wird Luft durch den Apparat gesaugt, nachdem die Spitze der ausgezogenen Glasröhre abgebrochen ist. Die Belege, die Vf. für die Brauchbarkeit des Verfahrens mitteilt, sind sehr befriedigend. (Z. Biolog. 31. 168–80. 6/7. München. Physiol. Inst.) SACHSSE.

P. W. Shimer, *Notiz über die Bestimmung von Kieselsäure in Hochofenschlacke*. Viele, namentlich basische, langsam erkaltete Schlacken enthalten *Spinell*, welcher durch Sodaschmelze nicht aufgeschlossen wird und die Kieselsäure verunreinigt. Man darf deshalb nicht unterlassen, dieselbe mit H_2SO_4 und HF zu prüfen. Der Vf. fand in Kieselsäure Rückstände, die Thonerde und Magnesia im Verhältnis des Spinells enthielten, und deren Menge bis $\frac{1}{8}$ von der der Kieselsäure betrug. (Lehigh Valley Section [3/5.*]; J. Amer. Chem. Soc. 16. 501–2. Juli.) BODLÄNDER.

Franz Meyer, *Zur chemischen Untersuchung der Zinkerze und der in der Zinkindustrie erzeugten Produkte*. Man löst das Erz in Königswasser, verjagt die überschüssige Säure, dampft mit Schwefelsäure ein, verdünnt mit 60–80 ccm h. Wasser, versetzt mit 10 ccm Natriumthiosulfatlg. (1:8) und kocht. Man filtriert von dem aus Gangart, Bleisulfat und den Sulfiden von Kupfer und Kadmium bestehenden Rückstand, oxydiert das Filtrat mit HNO_3 , fällt mit Ammoniak das Eisen, mit Brom das Mangan, filtriert, löst den Rückstand in Königswasser, fällt nochmals Eisen und Mangan, giebt das Filtrat hiervon zum ersten Filtrat und bestimmt das Zink nach der SCHAFFNER'schen Methode. Der Gehalt der Schwefelnatriumlg. wird vor jeder Titrierung durch chemisch reines Zink festgestellt. Zur *Schwefelbestimmung* schließt man 0,5 g der Blende oder 2 g des Röstgutes mit 10 ccm rauchender Salpetersäure unter Zusatz von etwas Kaliumchlorat auf; man verdampft die Salpetersäure, raucht zwei Mal mit je 5 ccm HCl ab, nimmt mit 80–100 ccm W. auf, fällt das Eisen mit 20 ccm NH_3 , und im angesäuerten Filtrate die Schwefelsäure mit Chlorbarium. Der Verfasser giebt eine Tabelle, um aus dem Bariumsulfat den Prozentgehalt des Schwefels im Röstgut zu erkennen. Die Werbestimmung des Zinkanbes erfolgt nach der früheren Beschreibung (94. I. 1098). (Z. angew. Chem. 1894. 391–95. 1/7. Zinkhütte Hamborn, Rheinland.) BODLÄNDER.

S. Cotton, *Beitrag zur Analyse der goldhaltigen Erze*. Das Verf. beruht auf der Eigenschaft des Goldcyanids, Goldsalze zu lösen. Das fein gepulverte Erz (1 kg und selbst mehr) wird zur Dunkelrotglut erhitzt, um die Sulfide zu zerstören und die Arsenüre, welche durch Quecksilber nicht angreifbar sind, umzuwandeln. Es wird darauf mit W. angerührt und mit Hg gut geschüttelt. Nach 2 Tagen fügt man 100 g Kaliumcyanid hinzu und läßt das Ganze noch weitere 2 Tage zusammen, worauf man es in einer Porzellanschale erhitzt. Das Quecksilber enthält sämtliches Gold, welches im Erze vorhanden war, da das Cyangold ebenfalls vom Quecksilber zersetzt wird. Anstatt das letztere durch Destillation zu entfernen, l. Vf. es zum

großen Teil in h. Salpetersäure auf, ein Verf., welches zugleich alle anderen Metalle entfernt u. das Gold in ziemlich reinem Zustande gewinnen läßt. Sind noch einige Gramme Hg übrig, so inhibiert man die Leg.; man wäscht den Rückstand und destilliert an freier Luft. Das Gold hinterbleibt als schwarzbrauner Rückstand. Das Quecksilbernitrat läßt sich weiter verwerten. (J. Pharm. Chim. [5.] 30. 85—87. 15/7.)

PROSKAUER.

E. Priwoznik, *Über die Rückgewinnung von Silber und Salpetersäure aus den bei den Goldinquartationsproben erhaltenen Lösungen.* Die Inquartation des Probestückes geschieht derart, daß man $\frac{1}{4}$ g der Au-Legierung mit der erforderlichen Menge Au-freiem Ag und dem entspr. Pb-Zusatz (8—32-fache Menge der Einwage) auf einer Kapelle aus Knochenasche in der Muffel des Probierofens niederschmilzt u. hierauf Pb bis zum Erscheinen des Silberblickes abtreibt. Nach dem Auswalzen, Glühen und Strecken des erkalteten Goldsilberkornes zu einem Blech von 25 mm Länge und 12 mm Breite und darauffolgendem Zusammenrollen desselben (Röllchenprobe) erfolgt die Kochung mit HNO_3 . Am zweckmäßigsten wird das Goldsilberröllchen zunächst mit HNO_3 von genau 24° BÉ. und hierauf mit HNO_3 von 32° BÉ., u. zwar mit letzterer dreimal hintereinander gekocht, um zu bewirken, daß in den ausgekochten Au-Röllchen der Ag-Rückhalt die durch die poröse Beschaffenheit der Kapellen bedingten Verluste infolge von Kapellenraub nicht übersteigt. Die Solvierungswässer wurden bisher nur auf Ag verarbeitet, während man auf die Rückgewinnung der HNO_3 nicht reflektierte. Der Wert der HNO_3 in den Solvierungswässern übersteigt jedoch vielfach den Ag-Wert.

1. *Rückgewinnung der HNO_3 .* Zur Dest. dient eine 16 cm weite Retorte mit Tubus, die im Sandbade erhitzt wird. Der Hals der Retorte reicht in den Kugelteil der Vorlage hinein; letztere wird durch aufgelegtes Filtrierpapier durch kaltes W. aus der untergestellten Schale beständig gekühlt. Zur Vermeidung des Siedeverzuges fügt Vf. zu der HNO_3 einige Stückchen Holzkohle oder besser einige erbsengroße Stückchen Bimstein. Zuerst geht reines W. über, später verd. HNO_3 , bis endlich bei 130° eine Säure von D. 1,35—1,45 überdestilliert. Ist der K. auf 122° gestiegen, u. beim Erkalten AgNO_3 auskryst., so wird durch Nachfüllen von Säure, Erwärmen u. Umrühren mit einem Holzstab AgNO_3 wieder gel., worauf die Dest. fortgesetzt wird. Bei größeren Ausscheidungen gießt man die Mutterlauge ab, l. den Rückstand in W. und stellt die wss. Lösung bei Seite. Auf diese Weise erhielt Vf. Säure von 31—32° BÉ. Vorgängiges Ausfällen des Ag in den Solvierungswässern durch verd. HCl liefert nicht nur ein Cl-haltiges Dest., sondern auch Säure von nur 28° BÉ. Noch unpraktischer wäre die vorherige Ausfällung des Ag durch NaCl , da dann die an Ag geb. HNO_3 verloren geht, u. außerdem eine schwächere Säure erhalten wird. Auch die Zers. des AgNO_3 durch konz. H_2SO_4 ist unvorteilhaft, weil dieselbe erst bei 123° vollständig ist und dann heftiges Stoßen verursacht. Zur Entfernung der NO , wird die auf obige Weise zurückgewonnene HNO_3 gebleicht, d. h. so lange im Wasserbad auf 80—90° erwärmt, bis keine roten Dämpfe mehr entweichen.

2. *Rückgewinnung des Ag.* Die durch Leg. des Retortenrückstandes erhaltenen wss. AgNO_3 -Lsgg. u. die zur Destillation nicht mehr geeigneten Ag-haltigen Mutterlauen werden vereinigt, in ein weites cylindrisches Gefäß filtriert u. mittels NaCl -Leg. Ag als AgCl gefällt. Nach dem Auswaschen des AgCl steckt man in den Nd. zwei 12 cm hohe Ag-Blechstreifen, zwischen welche eine cylinderförmige, 8,5 cm weite, zu $\frac{1}{2}$ mit angesäuertem W. gefüllte Zelle aus porösem Porzellanthon so eingesetzt wird, daß sie am Boden des Glasgefäßes direkt aufsitzt. Zum Ansäuern dient verd. H_2SO_4 . Nun werden zwei ca. 3,5 cm breite Zinkstücke in die an der unteren Hälfte seiner Oberfläche von AgCl umgebene Thonzelle eingeführt u. jedes derselben durch Messingklemmen und ausgeglühte Cu-Drähte mit je einem der beiden Ag-Streifen

verb. Die Zers. des AgCl beginnt am Ag u. schreitet allmählich gegen die Thonzelle vor. Eine 1 kg Ag entspr. Menge AgCl wird auf diese Weise in 5 Tagen reduziert, wenn man für blanke Berührungsflächen sorgt, die Zn -Stücke öfters reinigt und den Nd . öfter umrührt. Genanntes Verf. liefert reines Ag und empfiehlt sich auch in ökonomischer Beziehung. Fremde Metalle aus dem AgCl scheiden sich erst nach beendeter Reduktion des AgCl an den Ag -Elektroden ab und mengen sich dem Ag -Pulver nicht bei; fremde Metalle aus den Zn -Elektroden bleiben im Diaphragma zurück. (Österr. Z. Berg-Hütt. 42. 311—15.) HEFELMANN.

Ed. Schär, *Über die alkaloidähnlichen Reaktionen des Acetanilids*. Vf. warnt davor, im Gebiet der Alkaloid-Rkk. schablonenhaft nach Farbenercheinungen zu urteilen, da sogenannte spezifische Rkk. gewisser Alkaloide bei Körpern ganz anderer Natur auftreten können. So hat J. TAFEL gezeigt, daß die Säureanilide, insbesondere das in der Medizin vielfach verwendete typische Acetanilid (Antifebrin), sowie die Hydrazide, z. B. der Körper $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH.NHC}_2\text{H}_5\text{O}$, in Kontakt mit H_2SO_4 u. Chromaten oder mit H_2SO_4 u. PbO , eine rotviolette Färbung liefern, die mit der unter gleichen Bedingungen hervorgebrachten Rk. des Strychnins nahe übereinstimmt. Unabhängig von TAFEL hat auch F. A. FLÜCKIGER die strychninähnliche Rk. des Acetanilids mit chromathaltiger H_2SO_4 , sowie eine morphinähnliche Rk. mit HNO_3 -haltiger H_2SO_4 mitgeteilt. Vf. nimmt den Vergleich der Einw. bestimmter Reagenzien auf Acetanilid einerseits und Strychnin und Morphin andererseits auf und führt denselben systematisch durch. Zur Verwendung gelangten: A. mit Rücksicht auf die Rkk. des Strychnins. 1. Chromathaltige H_2SO_4 ($0,2\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 100 W. u. 300 ccm H_2SO_4 v. D. 1,84); 2. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ u. H_2SO_4 ; 3. PbO u. H_2SO_4 ; 4. Ferricyankalium u. H_2SO_4 ; 5. KMnO_4 und H_2SO_4 ; 6. Ceroxyd oder Cersulfat und H_2SO_4 ; 7. Ammonselenit. — B. Mit Rücksicht auf die Rkk. des Morphins: 1. Titansäure u. H_2SO_4 ; 2. Molybdänsäure u. H_2SO_4 ; 3. Wolframsäure u. H_2SO_4 ; 4. HNO_3 u. H_2SO_4 ; 5. Bi-Subnitrat u. H_2SO_4 . Alle Rkk. wurden in zweierlei Art angestellt: erstens (α) wurde das Reagens in der H_2SO_4 gel. oder verteilt u. sodann die Substanz zugefügt u. zweitens (β) die Substanz in H_2SO_4 gel. u. das Reagens in grobepulverter Form zugegeben.

Betreffs der Strychninrkk. traten zwei wesentliche Unterschiede deutlich hervor. Erstens ist beim Acetanilid die anfängliche Hauptfärbung nicht die bekannte, leicht ins bläuliche spielende, an Methylviolett erinnernde Farbe, sondern eine mehr blutpurpurrote Färbung, die manchmal für kurze Zeit in eigentliches Violettrot übergehen kann. Zweitens findet bei den Farbenrkk. des Strychnins mittels oxydierender Agenzien stets ein allmählicher Übergang aus Tiefviolett in Kirschrot, Purpurrot, Blutrot u. endlich Gelbrot statt, während derselbe bei Acetanilid sehr rasch vor sich geht u. über Schmutzigrün in Olivengrün oder Braungrün endet. Strychnin liefert nach β mit Ferricyankalium und KMnO_4 anhaltende tiefviolette Färbung mit auffälliger Streifenbildung, Acetanilid dagegen zuerst feurigrote Färbung, die rasch verschwindet. — Hinsichtlich der Morphinrkk. ist in erster Linie die Indifferenz des Acetanilids gegen H_2SO_4 und Metallsäuren zu betonen. Die Möglichkeit der Verwechslung von Acetanilid mit Morphin liegt nur in der HNO_3 - H_2SO_4 -Rk. vor. Während Morphin mit Bi-Subnitrat und H_2SO_4 die bekannte tiefrotbraune Färbung giebt, erzeugt Acetanilid eine dunkelgelb gefärbte Mischung, die in der Randzone karmoisinrot wird.

Besonders charakteristisch ist das Verhalten des Ferricyankaliums gegen Acetanilid. Die zunächst feurigrote Mischung geht sehr rasch bis zu hell grünlichgelber Färbung über, ohne daß bei Bewegung der Fl. die von den noch ungel. Fragmenten des Reagens ausgehenden gefärbten Streifen, wie es beim Strychnin scharf hervortritt, bemerkbar werden. Acetanilid reduziert Ferricyankalium sehr energisch, so daß man nach Beendigung der Rk. mit FeCl_3 eine starke Blaufärbung erlangt, mit

Strychnin dagegen eine weit schwächere. Neutrale Ferricyankalium-Ferrichlorid-Lsg. wird durch Acetanilid weit langsamer und schwächer reduziert, als durch Morphin. (Arch. d. Pharm. 232. 249—61. [April] Straßburg i/E. Pharm. Inst. d. Univ.) HEFELM.

A. Villiers und M. Fayolle, *Reaktion der Aldehyde*. Es handelt sich um die bekannte Rk. mit einer durch schweflige Säure entfärbten Fuchsinlg. Damit entsteht eine sofortige Färbung, wenn der Aldehyd in etwas größeren Mengen vorhanden ist, oder eine langsame Färbung, wenn nur schwache Spuren von Aldehyd zugegen sind. Dieselbe Rk. zeigen auch, wie man annimmt, Ketone. Vff. zeigen nun, daß ganz reines Aceton, das sie mit aller erdenklichen Sorgfalt dargestellt haben, das Reagens nicht mehr färbt, wenn man nicht mehr als 1—2 ccm des Acetons auf 5 ccm des Reagens anwendet. Darüber erhält man im Laufe einer Stunde noch eine schwache Färbung, die nur auf Spuren von Verunreinigungen bezogen werden kann, die sich freilich auch nicht beseitigen ließen. Vff. haben dabei ein möglichst empfindliches Reagens benutzt, das ohne überschüssige schweflige Säure dargestellt wurde. Die Entfärbung des Fuchsin geht unter diesen Umständen sehr langsam vor sich und ist erst im Laufe eines Tages vollständig. Aber das so bereitete Reagens färbt sich unter dem Einflusse der geringsten Spuren Aldehyd wieder, die Rk. muß in verschlossenen Röhren vorgenommen werden, da das Reagens sich durch längere Berührung mit der Luft rot färbt.

Vff. glauben, daß sie die Rk. zur Unterscheidung der Aldehyde und Ketone werden benutzen können, namentlich kann man dadurch Ketosen u. Aldosen unterscheiden. Glykose, Invertzucker, Galaktose röten das Reagens in derselben Weise wie die Aldehyde, ebenso die reduzierenden Dextrine. Dagegen gaben zwei Proben ganz reiner Lävulose und ganz reinen Sorbins ein negatives Resultat. (C. r. 119. 75 bis 77. [2/7.*]) SACHSSE.

Schär, *Nachweis von Blut mittels Guajak tinktur*. Wenn Vf. auch das spektralanalytische Verf. u. die Darst. von Häminkrystallen für die sichersten u. in forensen Fällen unerläßlichen Methoden des Blutnachweises erklärt, so tritt derselbe doch auch für die bekannte, jedoch vielfach abfällig beurteilte Probe mit Guajak tinktur warm ein. Den Einwand, daß HNO₃ u. andere Oxydationsmittel ebenfalls Guajak tinktur bläuen, erklärt er deshalb für nicht stichhaltig, weil diese Zusatz von Terpentinöl nicht erfordern. Die Rk. beruht darauf, daß Blut (auch Hämatin) Ozon aus ozonisiertem Terpentinöl auf das Guajakharz überträgt und dessen Bestandteil, Guajakonsäure, blau färbt. Auch nach dem Erhitzen auf 100° wirkt Blut noch als Ozonüberträger. Demnach ist die Ansicht, daß genannte Fähigkeit des Blutes an ein Ferment gebunden sei, zu verwerfen. — Guajakprobe nach Vf. Man versetzt die zu unters. Fl. mit 1%ig. absol.-alkoh. Guajakharzlg. u. filtriert. Auf dem Filter bleibt fein verteiltes Harz und mechanisch mit niedrigeres Blut zurück. Man schüttelt sodann das Filter mit der HÜNFELD'schen Mischung; Blaufärbung zeigt Blut an. (Die Mischung besteht aus Terpentinöl, A., Chlf. aa 100,8, Eisessig, W. aa 2,0). Ein solches Blut u. Harz haltendes Filter zeigte noch nach 30 jähriger Aufbewahrung intensive Bleifärbung mit HÜNFELD'scher Mischung. — Nach SCHÖNBEIN kann man in W. nach kräftigem Schütteln mit ozonisiertem Terpentinöl reichliche Mengen von H₂O₂ nachweisen. Diese Beobachtung war bisher niemals publiziert worden. (Pharm. Jztg. 39. 477. Straßburg.) HEFELMANN.

C. Glücksmann, *Über die Methoden der quantitativen Blausäurebestimmung in den officinellen Wässern*. (Forts. v. 94. I. 976. 1100.) B. Liebig'sche Methode und ihre Modifikationen. LIEBIG versetzt die HCN-haltige Fl. mit KOH-Lsg. bis zur stark alk. Rk., setzt einige Tropfen NaCl-Lsg. hinzu u. titriert mit AgNO₃-Lsg. bis zum Eintritt einer bleibenden Trübung durch AgCl. Kirschchlorbeerwasser, das meist hell u. durchsichtig ist, läßt sich nach diesem Verf. direkt titrieren, Bittermandelwasser

dagegen ist in der Regel durch Öltröpfchen milchig getrübt und muß daher vorher mit dem 3—4-fachen Vol. W. verd. werden. Den Zusatz von NaCl als Indikator macht LIEBIG, weil sich AgCN schwieriger absetze als AgCl. FELDHAUS und Vf. halten es für zweckmäßiger, die Endrk. in der Abscheidung von AgCN aus der l. Verb. AgCN.KCN zu suchen u. erachten daher den Zusatz von NaCl als überflüssig. Großes Gewicht ist bei LIEBIG's Verf. auf die völlige Klarheit des betr. Wassers zu legen. Trübe Bittermandelwasser erschweren die sichere Wahrnehmung der Endrk. erheblich. Über die Ursache der spontanen Trübung der Bittermandelwasser liegen verschiedene Ansichten vor: FELDHAUS bezeichnet als solche das Auftreten von NH_4CN in den Destillaten, weil auf Zusatz einer das NH_4CN zers. Säure die Trübung völlig verschwinde. Schon PETTENKOFFER beobachtete, daß sich Mandelwasser bei Ggw. von wenig H_2SO_4 selbst bei hellem Tageslicht nicht trübt. Ähnlich wie H_2SO_4 wirken auch HCl , HNO_3 , H_3PO_4 u. CO_2 . Vf. ist geneigt, die Ggw. von freiem NH_3 als Ursache der Trübung anzusehen, da Zusatz von NH_3 zu Mandelwasser die Trübung mitunter rapid beschleunigt. NH_3 wirkt auf Benzaldehyd resp. Benzaldehyd-cyanid zers. ein. Der Nutzen des Ansäuerns erscheint erst durch diese Annahme völlig plausibel. Bloßes Verd. mit W., nach LIEBIG, hebt die störende Einw. der Trübe bei Mandelwasser nicht auf, weit wirksamer sind geringe Mengen von A.; viel A. freilich stört wiederum die Schärfe der Endrk. Selbst bei sehr trüben Wässern setze man daher kaum mehr als $\frac{1}{2}$ Vol. A. hinzu. (Forts. folgt.) (Pharm. Post. 27. 273—77.)

HEFELMANN.

J. Lewkowitsch, *Beiträge zur Analyse von Fetten. IV. Farbenreaktionen.* (Vgl. 93. II. 340.) Die trocknenden Öle werden durch konz. Schwefelsäure, von der man zwei Tropfen auf 20 Tropfen Öl anwendet, geschwärzt, und die Schwärzung ist um so stärker, je mehr das Öl trocknet. Gewisse Leberöle, namentlich Leberthran, geben mit H_2SO_4 Blaufärbung. Die Rk. mit H_2SO_4 darf aber nur zur vorläufigen Orientierung, und auch hier nur mit Vorsicht angewandt werden, da geringe Verunreinigungen und Ranzidität dieselbe sehr beeinflussen. Man hat Chlorgas zur Unterscheidung zwischen Ölen von Meerestieren und vegetabilischen Ölen benutzen wollen, und angenommen, daß nur die ersteren durch das Chlor geschwärzt werden. Es hängt dieses verschiedene Verhalten aber nicht von dem Ursprunge der Öle, sondern nur von ihrem Reinheitsgrade ab, und deshalb ist die Chlorreaktion wertlos. Gleiches gilt für die Rk. mit sirupöser Phosphorsäure. Die von WELMANS (92. I. 343. 417) vorgeschlagene Rk. mit Phosphormolybdänsäure läßt sich gleichfalls nicht allgemein als Unterscheidungsmittel zwischen Pflanzen- und Tierölen benutzen, da gewisse Olivenöle, Mandelöle und Erdnufsöle schwächere Blaufärbung geben als Talgolein oder selbst als Lardöl. Nur reines Schmalz bleibt farblos, u. eine Beimengung von Cottonöl läßt sich angenähert durch die Stärke der Blaufärbung erkennen. Ranziges Schweineschmalz bläut sich mit Phosphormolybdänsäure. Die Rk. darf nur zur vorläufigen Orientierung und mit großer Vorsicht benutzt werden. (J. Soc. Chem. Ind. 13. 617—21. 30/6. Yorkshire Section [9/6.*].)

BODLÄNDER.

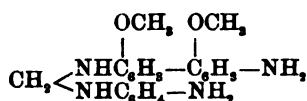
Patente.

L. Cassella & Co., Frankfurt a. M., *Darstellung von Disazofarbstoffen aus Amidonaphtholdisulfosäure H.* Ähnlich der γ -Amidonaphtholsulfosäure vereinigt sich auch die Amidonaphtholdisulfosäure H, welche aus der Diamido- β -naphtalindisulfosäure erhalten wird, mit Tetrazoverbb. zu substantiven Baumwollfarbstoffen, welche sich durch klarere Töne und größere Löslichkeit auszeichnen. Die Kombinationen sind verschieden, je nachdem sie in alkal. oder saurer Lsg. vorgenommen werden.

Die Nuancen der dargestellten sogen. einfachen und gemischten Farbstoffe bewegen sich zwischen rotviolett und schwarzblau. (Patentbl. 15. 419. DRP. 74 593. 28/12. 90.)

L. Cassella & Co., Frankfurt a. M., Darstellung von Azofarbstoffen aus Amidonaphtoldisulfosäure H. Ebenso wie die γ -Amidonaphtoldisulfosäure vereinigt sich auch die Amidonaphtoldisulfosäure H in saurer Lsg. mit Diazoverbb. zu Farbstoffen, welche Wolle sehr gleichmäßig und echt färben. Von den entsprechenden in alkal. Lsg. gebildeten Kombinationen unterscheiden sich die neuen Produkte durch ihre mehr deckende und gelbere Nuance, durch ihre Lichtechtheit und durch die Reaktionsfähigkeit ihrer Hydroxylgruppe. Die Nuancen der dargestellten Farbstoffe schwanken von ziegelrot bis blauviolett. (Patentbl. 15. 489. DRP. 75 015. 28/12. 90.)

L. Durand, Huguenin & Cie., Hünigen i. E., Darstellung von Basen durch Kondensation von Tolidin, bezw. Dianisidin und m- oder p-Phenylendiamin mittels Formaldehyd. Das basisch salzsaure Tolidin oder Dianisidin des in dem Hauptpatent beschriebenen Reaktionsgemisches läßt sich durch andere Diamine, wie z. B. m- oder p-Phenylendiamin ersetzen. Man erhält auf diese Weise neue Diamidoverbb. von z. B. folgender Konstitution:



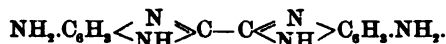
wenn man ein Gemisch von 1 Molekül Dianisidin, 1 Mol. Formaldehyd u. 1 Mol. basisch salzsaurem Phenylendiamin erhitzt. Die so dargestellten Verbb. lassen sich tetrazotieren u. liefern bei der Kombination

mit Naphtolsulfosäuren substantive Baumwollfarbstoffe von grünstichig blauer Nuance. (Patentbl. 15. 365. DRP. 74 386. 12/9. 93. — III. Zus.-Zat. zu 66 737. 6/4. 92. — Vgl. C. 93. I. 999 u. II. Zus.-Pat. zu 72 431. — Vgl. C. 94. I. 703.)

L. Durand, Huguenin & Cie., Hünigen i. E., Darstellung von Basen durch Kondensation von Tolidin, bezw. Dianisidin und o-Amidophenol mittels Formaldehyd. Ersetzt man in dem Verf. der Patente Nr. 72 431 und Nr. 74 386 die dort angewendeten Diamine durch Amidophenole, so erhält man z. B. bei der Kondensation mit Formaldehyd und Tolidin eine unsymmetrische Base, welche durch ihre geringere Basizität gekennzeichnet ist; die Salze werden schon durch W. zerlegt. Die Lsgg. fluoreszieren stark grün. Die freien Basen stellen gelbbraune Prodd. dar, die sich wenig in A. l. Die Tetrazoverbb. liefern mit 2 Mol. einer Farbstoffkomponente substantive Baumwollfarbstoffe. (Patentbl. 15. 419. DRP. 74 642. 31/10. 93. — IV. Zus.-Pat. zu 66 737. 6/4. 92. — Vgl. C. 93. I. 999 und III. Zus.-Pat. zu 74 386 vorst.)

L. Durand, Huguenin & Cie., Hünigen i. E., Darstellung von substantiren Azofarbstoffen mittels Dioxydiphenylmethans. Als wertvolle Komponente zur Darst. von gemischten Diazofarbstoffen hat sich Dioxydiphenylmethan erwiesen, welches man leicht durch Kondensation von Formaldehyd mit Phenol bei Ggw. von Salzsäure darstellen kann. Zur Verwendung kommen die Zwischenprodd. aus Benzidin, Tolidin, Dianisidin mit Sulfanilsäure u. Naphthionsäure. Die erhaltenen Nuancen sind gelb bis bordeauxrot und zeigen gute Löslichkeit. Sämtliche Kombinationen lassen noch eine weitere Azogruppe in das Mol. des Dioxydiphenylmethans einführen. (Patentbl. 15. 419. DRP. 74 629. 8/10. 92.)

A. Gallinek, Berlin, Darstellung von m-Diamidodibenzimidazol. Durch Reduktion der Tetranitrosubstitutionsprodukte der Oxalylverbb. der Amine mit den gebräuchlichen Reduktionsmitteln gewinnt man Diamidoverbb. der Dibenzimidazole von der Zusammensetzung:



Diese Diamine zeigen die wertvolle Eigenschaft, nach dem Diazotieren u. Kombinieren substantive Baumwollfarbstoffe zu liefern. Es werden z. B. 4 Teile Tetranitrooxanilid mit 14 Teilen Zinn und 50 Teilen 25%ig. Salzsäure behandelt; die Base wird als schwefelsaures Salz abgeschieden. Die Lsgg. der gelb gefärbten Salze scheiden die Base auf Zusatz von Alkali ab; die alkoh. Lsgg. der freien Base fluoreszieren grün. (Patentbl. 15. 418. DRP. 74 058. 4/2. 92.)

Kinzelberger & Co., Prag, Darstellung von einfachen und gemischten Disazofarbstoffen der Congogruppe. Es hat sich gezeigt, daß die Naphtylglycine sich mit Vorteil an Stelle von Naphtolsulfosäuren zur Kombination mit Tetrazoverbindungen verwenden lassen. Man erhält auf diese Weise Disazofarbstoffe, welche sich durch ihre leichte Löslichkeit auszeichnen, ohne Sulfogruppen zu besitzen; sie zeigen infolge dessen eine größere Färbekraft und sind außerdem vollkommen alkalisch. Die Naphtylglycine eignen sich sowohl zur Herstellung sogen. einfacher wie gemischter Diazofarbstoffe. Zur Verwendung kommen die Tetrazoverbindungen von Benzidin, Tolidin, Dianisidin, Benzidinsulfon, Benzidinmono- und -disulfosäure, sowie von Benzidinsulfondisulfosäure. (Pbl. 15. 465. DRP. 74 775. 8/12. 91.)

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., Darst. einer Sulfosäure des α -Nitroalizarins. Die aus Anthrachinon- α -disulfosäure erhaltliche Alizarinsulfosäure läßt sich, gleich dem Alizarin selbst, nach dem Verf. des Hauptpatentes benzoylieren u. dann in die α -Nitroverb. überführen. Die alkal. Lsgg. der α -Nitroalizarinsulfosäure sind blau, das Natriumsalz ist in A. oder überschüssiger Lauge ll. Die entsprechende Amidoverbindung liefert, der Chinolinreaktion unterworfen, ein grün färbendes Produkt. (Pbl. 15. 364. DRP. 74 212. 5/1. 93. — II. Zus.-Pat. zu 66 811. 5/3. 92.; C. 93. I. 1103 u. I. Zus.-Pat. zu 70 515. — C. 93. II. 1039.)

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., Darstellung von α -Nitroalizarin. Wird Alizarin in rauch. Schwefelsä. gel. u. mit der molekul. Menge Salpetersäure behandelt, so entsteht glatt dasselbe α -Nitroalizarin, welches nach der Patentschrift Nr. 66 811 durch Behandeln von Benzoylalizarin mit überschüss. Salpeters. erhalten wird, während beim Nitrieren in gewöhnlicher konz. Schwefelsäure fast nur β -Nitroalizarin gebildet wird. (Pbl. 15. 365. DRP. 74 431. 21/8. 92.)

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., Darst. der im Patente Nr. 40 571 beschriebenen α -Naphtolsulfosäure S. Während die α -Naphtylaminsulfos. S des Patentes Nr. 40 571 beim Diazotieren u. Umkochen in das innere Anhydrid, das Naphtosulton, übergeht, gelingt es, durch Erhitzen der Naphtylaminsulfos. S mit W. allein direkt zur entsprechenden Naphtolsulfos. zu gelangen. Man erhitzt zu diesem Zwecke 1 Teil der Säure mit 4 Teilen W. 5—8 Stunden im Autoclaven auf 180—220° und erhält dann nach dem Aussalzen sofort das Natronsalz der α -Naphtolsulfosäure S. (Pbl. 15. 419. DRP. 74 644. 12/7. 92.)

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., Darstellung von α -Naphtol aus α -Naphtylamin. Das Verf. gründet sich auf die Eigenschaft der Salze des α -Naphtylamins, beim Erhitzen mit W. im Autoclaven auf ca. 200° unter Ammoniakabspaltung in α -Naphtol verwandelt zu werden. Das so dargestellte α -Naphtol zeichnet sich durch große Reinheit aus. (Pbl. 15. 442. DRP. 74 879. 12/7. 92.)

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., Darst. roter Farbstoffe aus Rhodamin u. Dinitrochlorbenzol. In gleicher Weise, wie Halogenalkyle nach Patentschrift Nr. 66 238 wirkt auch Dinitrochlorbenzol (Cl: NO₂: NO₂ = 1:2:4) auf Rhodaminbasen oder auf Gemische von Rhodaminsalz und Alkali ein. Man erhält so neue Farbstoffe (Nitrososamine), welche zur vegetabil. Faser größere Affinität haben als die Ausgangsfarbstoffe; sie färben auf Wolle gelbstichiger, auf Tanninbeize bläulichiger als die letzteren. Beim Erw. mit Alk. spalten sie Dinitrophenol (OH: NO₂: NO₂ = 1:2:4) ab, beim Erhitzen bis auf 170° bleiben sie unverändert. (Pbl. 15. 489. DRP. 75 071. 29/10. 92.)

Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co., Elberfeld, Erzeugung von Disazofarbstoffen auf der Faser. Das Verf. des Hauptpatentes läßt sich auch auf mit Hilfe von p-Xylidin, C₆H₄.CH₂.NH₂.CH₃ (1, 2, 4), hergestellte Amidoazofarbstoffe ausdehnen, u. zwar auf die Kombinationen des p-Xylidins mit den Diazoverb. der aromat. Amidocarbonsäuren: o-, m- oder p-Amidobenzoessäure, o- oder p-Amidosalicylsäure, Amido-p-oxybenzoessäure, Amido-o- oder m-Kresolcarbonsäure, Amidoanisäure, Amidophthalssäure, sowie deren Sulfosäuren. Diese Amidoazofarbstoffe werden genau nach dem Hauptpatent, nach dem Fixieren mit Hilfe von Chromsalzen, auf der Faser weiter diazotiert und dann mit Phenolen oder Aminen gekuppelt. So z. B. erhält man mit Hilfe von m-Amidobenzoessäureazo-p-xylidin, Chromacetat und β -Naphtol ein

waschechtes Rot. (Pbl. 15. 358. DRP. 74 198. 18/8. 92. — II. Zus.-Pat. zu 68 529. 19/12. 91. — vgl. C. 93. II. 512 u. I. Zus.-Pat. zu 69 445. — C. 93. II. 991.)

Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co., Elberfeld, Erzeugung von Disazofarbstoffen auf der Faser. Das im Hauptpatent und den beiden ersten Zusätzen Nr. 69 445 und 74 198 beschriebene Verf. läßt sich auch auf solche Amidoazofarbstoffe ausdehnen, welche unter Verwendung von o- und m-Amido-p-kresoläthern $C_6H_3CH_3NH_2OR$ (1:2:4 und 1:3:4) und Amidocarbonsäuren und ihren Sulfosäuren erhalten werden. Man erhält z. B. ein waschechtes Bordeauxrot mit einer Druckpaste aus m-Amidobenzoësäureazo-m-amido-p-kresoläther, Chromacetat und Stärke-Traganth-Verdickung unter Diazotieren und Kuppeln mit β -Naphtholnatrium, ebenso ein Blauviolett mit Hilfe des Farbstoffes Amidosulfosalicylsäureazo-m-amido-p-kresoläther. (Pbl. 15. 415. DRP. 74 516. 15/9. 92. — III. Zus.-Pat. zu 68 529. 19/12. 91. — vgl. C. 93. II. 512 u. II. Zus.-Pat. zu 74 198; vorstehend.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, Darstellung von Farbstoffen aus der Klasse der Alizarincyanine. In Nr. 62 018 und Zusätzen ist gezeigt, daß durch Oxydation von Alizarinbordeaux und anderen Anthrachinonderivaten vorzugsweise in schwefelsaurer Lsg. mit Braunstein, Arsensäure oder analogen Oxydationsmitteln Körper entstehen, welche die allgemeine Bezeichnung „Alizarincyanine“ führen. Die Oxydation zu den Cyaninen kann aber auch mit Hilfe des bei der Elektrolyse der als Lösungsmittel dienenden Schwefelsäure frei werdenden naszierenden Sauerstoffes ausgeführt werden. Während für die Oxydation des Alizarinbordeaux Schwefelsäure von 66° B. genügt, ist es für die Oxydation von Anthrachinon, Alizarin, Purpurin, Flavopurpurin, Anthrapurpurin vorteilhaft, schwach rauchende Schwefelsäure zu verwenden. In diesem Falle werden die entstehenden Polyoxyanthrachinone gleichzeitig sulfiert. Durch Abspalten der Sulfogruppe aus den so erhaltenen Sulfosäuren können die Polyoxyanthrachinone (Alizarincyanine) selbst mit größter Leichtigkeit gewonnen werden. So wird das Alizarinbordeaux der Patentschrift Nr. 60 855 in konzentrierter Schwefelsäure gelöst, bei einer Temperatur von 20–50° durch den elektrischen Strom glatt zu Alizarinpentacyanin und dieses dann weiter in Hexaoxyanthrachinone (s. Patentschrift Nr. 66 153) übergeführt. Aus Anthrachinon, Alizarin, Purpurin und Flavopurpurin erhält man in gleicher Weise das Hexaoxyanthrachinon der Patentschrift Nr. 64 418, u. aus Anthrapurpurin entsteht das Alizarinhexacyanin der Patentschrift Nr. 66 153. (Pbl. 15. 365. DRP. 74 353. 19/6. 92. — XII. Zus.-Pat. zu 62 018. 12/6. 90. — vgl. C. 92. II. 343 u. XI. Zus.-Pat. zu 73 942. — C. 94. I. 1135.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, Darstellung von β -Nitroverbindungen der Oxyanthrachinone. Beim Nitrieren des Borsäureesters des Alizarins in schwefelsaurer Lsg. entsteht glatt und quantitativ β -Nitroalizarin. Den Alizarinester der Borsäure erhält man, indem man in eine Lsg. von Alizarin in konzentrierter Schwefelsäure Borsäure einträgt. In diese Lösung läßt man bei niedriger Temperatur die erforderliche Menge Salpetersäure einfließen und giest nach längerem Stehen in W. Den Nd. löst man in Natronlauge und fällt kochend mit Salz- oder Schwefelsäure aus, wobei sich das β -Nitroalizarin in reinem Zustande abscheidet, indem der Borsäureester durch die vorangegangenen Operationen bereits gespalten wird. Ebenso erhält man die bekannten β -Nitroverbindungen des Flavopurpurins, Anthrapurpurins und Alizarinbordeaux. (Pbl. 15. 380. DRP. 74 562. 31/1. 93.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, Darstellung von α -Nitroverbindungen der Oxyanthrachinonfarbstoffe. Ebenso wie die Essig- und Benzoësäureester des Alizarins gehen auch die Arsensäureester der Oxyanthrachinone beim Nitrieren in schwefelsaurer Lsg. in α -Nitroverbindungen über. Die Arsensäureester werden, wie in der Patentschrift Nr. 69 933 beschrieben, durch Eintragen von Arsensäure in die Lsg. des Alizarins etc. in konz. Schwefelsäure dargestellt. Zur Nitrierung dieser Ester verfährt man im allgemeinen in der Weise, daß man ihre Lösung in konz. Schwefelsäure mit der notwendigen Menge Salpetersäure, Salpeterschwefelsäure, Salpeter oder eines anderen Nitrates versetzt und den gebildeten Arsensäurenitroester durch Erhitzen mit W., Säuren oder Alkalien verseift. Eine Tabelle giebt die Eigenschaften der aus Alizarin, Flavopurpurin, Anthrapurpurin und Alizarinbordeaux erhaltenen α -Nitrokörper an. (Pbl. 15. 380. DRP. 74 598. 31/1. 93.)

Schluß der Redaktion: den 31. Juli 1894.

Alleinige Inseraten-Aannahme
bei Rudolf Mosse
Annoncen-Expedition
für sämtliche Zeitungen
Deutschlands u. d. Auslandes.

Anzeigen.

Insertions-Gebühren
für die
60 mm breite Petitzeile
20 Pfennige.

Hamburg, Berlin, Breslau, Chemnitz, Köln a. Rh., Dresden, Frankfurt a. M., Leipzig, Magdeburg, Mannheim, München, Nürnberg, Prag, Stuttgart, Wien, Zürich, London.

Ausstellung Erfurt 1893
grosse goldene Staatsmedaille.

Glas-Apparate und -Instrumente

für Chemie und Technik.

Fritz Fischer & Röwer,

Stützerbach i. Thür.

[103]

Platinschmelze und Platinaffinerie

der Tentelw'schen chemischen Fabrik bei St. Petersburg. [140]

Chemisch reines Platin in Barren, Blech, Draht (hart oder weich), Tiegel, Schalen, Konzentrationsgefäße für Schwefelsäure und sonstige Geräte, auch nach Zeichnung.

Platinbruch wird in Zahlung genommen. — Adresse:

Tentelw'sche chemische Fabrik, St. Petersburg.

Prompte
Bedienung

Thüringische Glasinstrumentenfabrik

von Alt, Eberhardt & Jäger,
Ilmenau in Thüringen.

Reelle
Preise

Eigene Hohlglashüttenwerke,

Glasschleiferei, Lampenbläsereien,

Thermometer- und Holzwarenfabriken — Mechanische Werkstatt,

◆ **Schriftmalerei und Emaillieranstalt.** ◆

Spezialität:

[101]

Grosse Glaskörper

(Glocken, Flaschen) bis 40 Liter Inhalt.

Apparate

für alle speziellen Untersuchungen der Technik.

Aräometer

amtlich geprüft für Wissenschaft und Technik,

Lager von **Glasgefässen**

für naturwissensch. Museen, Apotheken, Laboratorien.

Vollständige Einrichtungen von chemischen Laboratorien.

Naturwissenschaftliche Apparate und Utensilien.

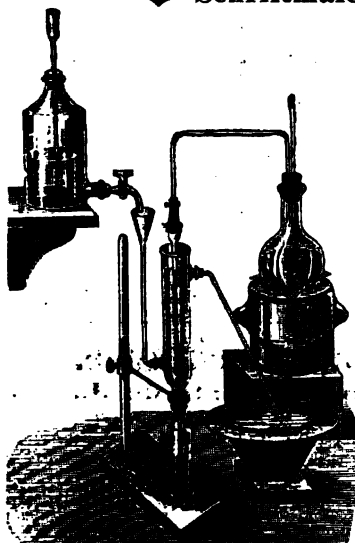
Bakteriologische, gasanalytische, bodenkundliche, chemische, physikalische u. mikroskopische Glasapparate.

Amtlich geprüfte **Thermometer** aus Jenaer Normalglas, sowie Kochflaschen u. Kochbecher aus Jenaer Geräteglas.

Chemische u. Ärztliche Thermometer

mit Prüfungsscheinen.

◆ **Sämtliche Apparate werden auf das Exakteste nach neuesten wissenschaftlich. Prinzipien ausgeführt und vor dem Versand auf ihre Brauch-**



Erklärung.

[152]

Um Irrthümer vorzubeugen, erkläre ich, daß ich Niemanden autorisiert habe, für Creolin Flugblätter noch sonstiges Reklame-Material zu verteilen.

Ich bemerke ferner, daß weder ich, noch meine Compagnie, irgend welche Beziehungen zu einer neuerdings aufgetauchten **British Creoline Company** haben, deren Veröffentlichungen größtentheils aus früheren Zirkularen meiner Firma entnommen sind, wie denn auch die in Bezug genommenen Sachverständigen-Gutachten lediglich für das von mir geführte Creolin erteilt worden sind. Solches Verfahren indes muß — um mich gelinde auszudrücken — das Publikum irreführen. — Ich erkläre ferner, daß weder diese neue Company noch überhaupt dritte berechtigt sind in England das Wort Creolin zu führen und behalte ich mir alles Weitere vor.

Schließlich erkläre ich, daß im Vertrieb von Creolin-Pearson keine Veränderungen stattgefunden haben, noch stattfinden werden. Dieses Präparat kann nach wie vor von allen Grossisten und den bekannten Stellen bezogen werden.

William Pearson, Hamburg.

VON PONCET, GLASHÜTTEN WERKE,
Berlin S.O., Köpnickersstrasse 54.



Fabrik und Lager
aller

**Gefässe und
Gerätschaften**

für chem. pharmac.
Zwecke,

desgl. **Schau- und**

Verpackungsgefässe

für Chemikalien, Drogen,
Parfumerie etc.

Neu Filtrirtrichter mit Innenrippen,
sehr praktisch. [99]

Preisverzeichnisse gratis und franko.

Jute-Sackband,

4 fach bis 6 fach à 60 Pf. per Kilogr., 8 fach
bis 11 fach à 85 Pf. per Kilogr.

Sackcordel,

gute, starke Qualität à 75 Pf. per Kilogr.

Plombenschnur

zum Zubinden der Säcke, welche plom-
biert werden sollen, à 100 Pf. per Kilogr.

Näh-Bindfaden

zum Zunähen der Säcke à 110 Pf. per
Kilogr. liefern als Spezialität [138]

Brüder Holtschmidt,
Braunschweig. 67.

Amerika.

[146]

Ein energischer Geschäftsmann mit beträchtlichen Mitteln, seit 16 Jahren selbständiger Apotheker u. Engros-Droguist in New-York, **sucht Vertretungen.** Offert. an Georg Bau, 617 Hudson Street, Hoboken N.-J.

Verlag von **Leopold Voß in Hamburg.**

Das deutsche Drama

in den

**litterarischen Bewegungen
der Gegenwart.**

Vorlesungen, gehalten an der Universität Bonn
von

Berthold Lohmann,

Professor der neueren deutschen Literaturgeschichte.

Zweite Auflage.

Preis brosch. M. 4.—; geb. M. 5.—.

Japanlackfarbe,

peinture brillante du Japon,
schützt Holz und Metalle gegen atmo-
sphärische Einflüsse besser als Ölansrich
oder Lacküberzug. [113]

Societät Molijn & Co., Rotterdam.

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie.

Redaktion: Professor Dr. Rudolf Arendt
in Leipzig-Gohlis, Sidonienstrasse 7, I.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Dr. G. BODLÄNDER in Clausthal i/H. — Dr. E. FROMM in Freiburg i. B. — Dr. HEFELMANN in Dresden. — Prof. Dr. JANBOEK in Agram. — Dr. RICH. JOS. MEYER in Berlin. — Dr. F. MUHLERT in Prag. — Prof. Dr. W. NERNST in Göttingen. — Prof. Dr. F. NIES in Hohenheim. — Prof. Dr. R. SACHSSE in Leipzig. — Dr. A. SAUER in Heidelberg. — Dr. V. WACHTER in Nördlingen. — Dr. A. WIHTOL in St. Petersburg.

Verlag von LEOPOLD VOSS in HAMBURG, Hohe Bleichen 34.

LXV. Jahrgang (IV. Folge. VI. Jahrgang) Band II.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände.

Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben. Preis des Bandes 30 Mark.

Inhalt: Allgemeine und physikalische Chemie. H. Luggin, Lichtempfindliche Elektrode 353. — E. Cohen u. G. Bredig, Das Umwandlungselement etc. 353. — Albert Colson, Der Wechsel des Vorzeichens des Rotationsvermögens 353. — H. Goldschmidt und St. Freund, Einfluss der Stellungsisomerie auf das Drehungsvermögen optischaktiver Körper 354. — C. Maignon, Substitution von Alkoholradikalen mit Kohlenstoff- und mit Stickstoffbindung 355. — F. W. Küster, Molekulargewichtsbestimmungen an festen Lösungen 355. — Frank Clowes, Zusammensetzung von Gasen, in welchen Flammen erlöschen 355. — Georges Charpy, Beziehung zwischen der Dichte einer Salzlösung und dem Molekulargewichte des gelösten Salzes 356. — Georg W. A. Kahlbaum und C. G. v. Wirkner, Zur Prüfung von Herrn Dährling's Gesetz der korrespondierenden Siedetemperaturen 356. — G. Bakker, Zur Theorie der Flüssigkeiten und Gase 356; Thermodynamische Ableitung der Zustandsgleichung von van der Waals für Flüssigkeiten und Gase 356. — J. H. van't Hoff, Historische Notiz 357. — A. Werner u. A. Miolati, Konstitution anorganischer Verbb. 357.

Anorganische Chemie. H. Arctowski, Kenntnis des Lösungsvorganges 358. — Ed. Donath, Neuere Ergebnisse der chemischen Forschung in ihrer Beziehung zur Metallurgie 358. — L. Gattermann u. R. Weinlig, Siliciumverbb. 359. — B. Kosmann, Bindung des Wassers in anorganischen Salzen 359. — G. Herfeldt, Chlorchromsaures Kalium 359. — K. Seubert, Über das Wesen der Einwirkung von Eisenchlorid auf Kaliumjodid 360. — P. Sabatier, Kupferbromid 360. — U. Alvisi, Komplexe anorganische Säuren 360.

Organische Chemie. S. Marchlewski, Zur Konstitution der Anilinverb. der Glukose 360. — Emil Fischer u. Hans Thierfelder, Verhalten der verschiedenen Zucker gegen reine Hefen 360. — C. Scheibler, Bemerkungen zu der Arbeit von F. Ullik über Araban 360. — Tanret, Das Lävoglucosan 360. — Ludwig Gattermann, Die elektrolytische Reduktion aromatischer Nitrokörper 361. — L. Gattermann u. F. Friedrichs, Die Einwirkung des elektrischen Stromes auf Benzol 361. — H. Goldschmidt, Derivate des Carvols 361. — Adolphe Renard, Fichtenholzter 361. — A. Béhal u. E. Choay, Zusammensetzung des Buchenholz- u. Eichenholzkresots 362. — A. Komarowsky u. St. v. Kostanecki, Das Benzoresorcin 362. — T. Klobb, Synthesen mittels Cyanessigäther 363. — J. Locher, p-Phthalidcyanessigäther 363. — E. Erlenmeyer jun., Benzoylsuperoxyd 363. — C. Bechert, Kondensation von Aldehyden etc. 364. — Adolf Einhorn und Richard Willstätter, Dehydrogenisation hydrierter Benzolcarbonsäuren 365. — Alfred Einhorn und Richard Willstätter, p-Methylen-dihydrobenzoesäure 365; Verbb. der Reihe hydrierter p-Toluylsäuren

367. — A. Haller u. A. Guyot, Derivate der Benzoylbenzoesäure 368. — Michaelis, Neue Thionylverb. 368. — F. Krafft und R. E. Lyons, Diphenylselenid etc. 369; Diphenyltellurid etc. 369. — C. Eberhardt und Ad. Welter, Kondensationsprodukte aromatischer Amine mit Formaldehyd in alkalischer Lösung 370. — C. Paal und H. Senninger, Einwirkung von Ammoniak etc. auf o-Oxybenzylalkohol 371. — A. Wohl, Notiz zum technischen Verfahren der Anilindarstellung 371. — A. Deninger, o-Oxydiphenylamin 372. — R. Walther, Über synthetische Versuche mittels Natrium etc. 372. — R. Möhlau, Einführung der Phenylgruppe in cyclische Verb. mittels Diazobenzolchlorids 372. — A. Hantzsch, Stereoisomere Diazoamidoverb. 372. — C. Paal u. O. Commerell, Thiocumazon etc. 373. — Eug. Bamberger, Zur Kenntnis des Diazotierungsprozesses 373. — Ludwig Wolff, Antwort an C. Stoehr 374. — C. Willgerodt, Wandelbarkeit von Jodosoverb. etc. 374; Jodoso- und Jodopseudocumol 374. — E. Beckmann, Reaktion zwischen N-Aldoximäthern und Phenylisocyanat 375. — C. Liebermann, Alloximtsäure 375. — W. Wislicenus, Zur Kenntnis des Diketohydrindens 376. — J. Bredt, Konstitution des Camphers etc. 376. — Ossian Aschan, Über die isomeren Camphersäuren 376. — O. Manasse und H. Rupe, Oxydation des Menthons 376. — O. Doebner, Synthese der α -Alkyl- β -naphthocinchoninsäuren 377. — Heinrich Offermann, Zur Geschichte des Anthracens 377. — St. v. Kostanecki, Die Konstitution des Euxanthons 378. — L. Rügheimer, Synthese von Pyridinderivaten aus Aldehyden und Benzoylpiperidin 379. — I. Ephraim, Zur Kenntnis des Chinolins und Kyanidins 381. — Ad. Claus und Alf. Ammelburg, m-ana-Dibromchinolin 381. — Eug. Bamberger u. Carl Goldschmidt, Eigentümliche Synthese des Isochinolins 381. — A. Töhl u. F. Framm, Sulfo-piperidid 382. — R. Stoermer u. O. Burkert, Piperidoacetal 382. — C. Liebermann, Zur Abhandlung von Einhorn u. Willstätter über die technische Darstellung von Cocain etc. 382.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie. W. Naylor, Vergleich einiger moderner Systeme der Abwasserbehandlung 382. — J. König, Zusammensetzung von Steinkohlengrubenwässern 382. — Carl Fraenkel, Die Einleitung der Abwässer Marburgs in die Lahn 382. — A. A. Lambert, Desinfektion durch Elektrizität 383. — J. Martenson, Der Desinfektionsapparat des Kinderhospitals des Prinzen Peter von Oldenburg 384. — E. Ludwig, Eignung des Formaldehyds zur Konservierung von Nahrungsmitteln 385. — E. Meissl, Milch 385. — R. Greig Smith, Eine abnorme Milch 385. — C. Flügge, Die Aufgaben etc. der Milchsterilisierung gegenüber den Darmkrankheiten der Säuglinge 385. — Mansfeld, Butter 387. — Wm. Chattaway, T. H. Plarmain u. C. G. Moor, Zusammensetzung von Käse 387. — Jos. Nevinsky, Ein Beitrag zu den seltenen Verfälschungen der Genußmittel 388.

Mineralogische und geologische Chemie. S. M. Losanitsch, Milosin etc. 388. — W. Cossar Mackenzie, Natriumnitrat in Ägypten 388. — Henryk Arctowski, Künstliche Darstellung von Hämatit 388. — Kosmann, Konstitution hydratisierter Verb. 389. — A. Gawalowski, Neues Mineralwasser „Rudolfquelle“ in Maffersdorf 389.

Technische Chemie. Peter S. Gilchrist, Verbesserungen in der Darstellung von Schwefelsäure 389. — W. Niehls, Eine Skala der Schmelzbarkeit des Glases 390. — Buchanan, Fabrikation von Natronsalpeter etc. 390. — Hans Rubricius, Über gemäßig variierenden Siliciumgehalt im Roheisen etc. 390. — Bernhard Wiesengrund, Vorgänge bei Umschmelzungen von Blei-Zinnlegierungen 391. — George Frederick Andrews, Aluminium 391. — Walter G. Mac Millan, Die Farbe von Messing 391. — Christian Göttig, Neues Verfahren zur Erzeugung von Metallniederschlägen 392. — E. O. v. Lippmann, Zuckerraffination ohne Knochenkohle 392. — Antonio Sansone, Der Einfluß des Schneidens der Reben auf die Menge der Produkte 392. — Herm. Kallbrunner, Noch ein Wort über die Verwendung der Tamarinden zur Weinverfälschung 392. — H. Will, Die sogenannten Glutinkörperchen in der Würze 392. — E. Prior, Bedeutung des Rohrzuckergehaltes der Malze etc. 393; Bestimmung des Säuregehaltes im Malze 393. — A. Calmette, Herstellung von Kokos- und Reisbier 394. — Wilhelm Windisch, Bier mit chlorigem Geruch und Geschmack 394. — C. J. Lintner jun., Fortschritte in der Bierbrauerei 394. — Wilhelm Vaubel, Verhalten der Triphenylmethanfarbstoffe gegen naszierendes Brom 394. — A. Haddon, Ursache des Vergilbens der Albuminbilder 394. — G. Arth, Versuche mit Steinkohlen unter Wasser 395. — P. Dvorkovitz, Verbesserungen in der Fabrikation von Koks etc. 395; Die Destillation von Torf 395. — Heinrich Tichauer, Unters. über Stickstoffgehalt und Ammoniakausbeute etc. 396. — N. Gréhan, Verbrennungsprodukte des Leuchtgases im Argand- und im Auerbrenner 396. — Oskar Guttman, Die Fabrikation des rauchlosen Pulvers 396. — Angelo Angeli, Neue explosive Mischung 397. — Patente 398.

Namenregister.

Alvisi, U. 360.	Aschan, O. 376.	Béhal, A. 362.	Charpy, G. 356.
Ammelburg, A. 381.	Bakker, G. 356.	Bredig, G. 353.	Chattaway, W. 387.
Andrews, G. F. 391.	Bamberger, E. 373.	Bredt, J. 376.	Choay, E. 362.
Angeli, A. 397.	381.	Buchanan 390.	Claus, A. 381.
Arctowski, H. 388 389	Bakker, G. 356	Buchanan 390	Claus, E. 355

Chemisches Central-Blatt.

1894 Band II.

Nr. 8.

22. August.

Allgemeine und physikalische Chemie.

H. Luggin, *Über eine lichtempfindliche Elektrode. (Mit einer Textfigur.)* Vf. hat die von BECQUEREL zuerst beobachteten Ströme in folgender Anordnung untersucht. Als Meßinstrument diente ein Quadrantenelektrometer, um Polarisation infolge von Stromentnahme bei der Messung auszuschließen. Als lichtempfindliche Elektrode wurde eine Platinplatte benutzt, die galvanisch schwach versilbert wurde; durch Elektrolyse in Bromkaliumlösung wurde das Silber in das Bromid übergeführt. Als Elektrolyt wurde meistens 0,1 normale Bromkaliumlösung verwandt. Schließlich wurde unter Lichtabschluß die Elektrode anodisch mit einer Kraft von etwa 1 Volt polarisiert, was ihre Empfindlichkeit sehr vergrößert. Das Potential so behandelter Elektroden steigt im Licht relativ sehr stark (um mehrere Zehntel Volt) an; im Dunkeln sinkt es wieder, je nach der Dauer und Intensität der Belichtung schneller oder langsamer. Die Lichtempfindlichkeit solcher Elektroden ist also verhältnismäßig ziemlich große; doch ist es störend, daß die elektromotorische Kraft nicht einfach (wie z. B. bei den Versuchen von GOUY und RIGOLLOT) eine Funktion der augenblicklichen Belichtung ist, sondern im höchsten Maße von der vorhergehenden Belichtung abhängt, oder daß mit anderen Worten äußerst starke Nachwirkungen sich geltend machen. (Z. physik. Chem. 14. 385—93. Physik. Inst. Graz.) NERNST.

E. Cohen und G. Bredig, *Das Umwandlungselement und eine neue Art seiner Anwendung.* Anstatt wie früher durch COHEN (S. 12) geschah, gleichzeitig die stabile u. instabile Phase des betreffenden Systems im Umwandlungselement zu untersuchen, wenden Vf. nunmehr die folgende einfachere Kombination an:

Umkehrbare Elektrode	Normallag. eines Salzes S	Gesättigte Lsg. des Salzes S	Umkehrbare Elektrode.
-------------------------	------------------------------	---------------------------------	--------------------------

Wenn das feste Salz S, das sich an der rechts befindlichen Elektrode befindet, eine Umwandlung erleidet, so ändert sich bekanntlich seine Löslichkeitskurve, indem sie im Umwandlungspunkt einen Knick erhält. Dementsprechend wird auch die elektromotorische Kraft, die ja eine Funktion der Konzentration ist, in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur eine entsprechende Änderung erfahren, d. h. der Temperaturkoeffizient derselben erleidet im Umwandlungspunkt eine plötzliche Änderung.

Bei Ausführung der Versuche mußte zunächst auf sichere Sättigung der Lsg. an festem Salz geachtet werden; dies wurde durch stete Rührung in nächster Nähe der Elektrode erzielt. Als Elektroden dienten umkehrbare Quecksilberelektroden. Auf diesem Wege ergab sich die Umwandlungstemperatur des Glaubersalzes zu 33,2°, was mit den anderweitigen Bestimmungen im Einklange sich befindet. (Z. physik. Chem. 14. 535—47. Amsterdam.) NERNST.

Albert Colson, *Der Wechsel des Vorzeichens des Rotationsvermögens.* Vf. hat gezeigt (93. I. 593), daß das Drehungsvermögen bei manchen organischen Verb. mit der Temperatur sehr stark schwankt, so daß sogar das Vorzeichen sich umkehren kann. Man hat hierfür die innere Bewegung der Moleküle zur Erklärung

herbeigezogen, indes hat Vf. sich doch gefragt, ob diese Schwankungen nicht auf besser bekannte physikalische Ursachen bezogen werden könnten. Er hat aktives Amylacetat, K. 139°, benutzt und dasselbe über Essigsäureanhydrid destilliert, um die letzten Spuren von W. zu beseitigen. Dieses Amylacetat wurde in zwei Teile geteilt, der eine Teil blieb, wie er war, dem anderen wurde 1% Essigsäureanhydrid zugesetzt. Beobachtet man nun beide Teile getrennt am Polarimeter, so findet man für eine Länge von 0,2 m bei den Temperaturen zwischen -4° und 100° folgende Resultate:

	-4°	+16°	60°	78°	100°
Drehung der reinen Substanz	0° 53'	1° 2'	1° 20'	1° 24'	1° 20'
Drehung des Gemisches	1° 6'	1° 4'	—	1° 8'	—

Vf. nimmt an, daß es sich hier um chemische Gleichgewichtszustände handle. Der Äther enthält Spuren von Säure, Alkohol und W., und für jede Temperatur besteht ein bestimmter Gleichgewichtszustand, dem ein bestimmter Wert des Drehungsvermögens entspricht. (C. r. 119. 65—68. [2/7.*]) SACHSE.

H. Goldschmidt und St. Freund, *Über den Einfluss der Stellungsisomerie auf das Drehungsvermögen optisch aktiver Körper*. Aus polaristrobometrischen Messungen wurde das spezifische Drehungsvermögen $[\alpha]$ u. das molekulare Drehungsvermögen:

$$[M] = \frac{[\alpha] M}{100} = \frac{\alpha M}{l \cdot p \cdot d}$$

abgeleitet; darin ist α der beobachtete Ablenkungswinkel, l die Länge der Flüssigkeitssäule in Dezimetern, d die Dichte der Lsg., p die Gewichtsmenge an aktiver Substanz in 100 Gewichtsteilen der Lsg., t die Temperatur, bei der das spezifische Gewicht und der Ablenkungswinkel bestimmt wurden, M das Molekulargewicht der untersuchten optisch aktiven Substanz. Als Lösungsmittel wurde Chloroform verwandt; sämtliche Zahlen beziehen sich auf Natriumlicht. Zur Untersuchung gelangten folgende Substanzen:

Derivate des Amylalkohols, $[\alpha] = -4,29^\circ$.

	Phenylcarbamin-saures Amyl	o-Tolylcarbamin-saures Amyl	m-Tolylcarbamins. Amyl	p-Tolylcarbamin-saures Amyl
$[\alpha]$	+ 4,19°	+ 2,66°	+ 3,85°	+ 4,47°
$[M]$	+ 8,67	+ 5,88	+ 8,51	+ 9,88

Derivate des Menthols, $[\alpha] = -50,1^\circ$ und $-49,4^\circ$.

	Phenylcarbamin-saures Menthyl	o-Tolylcarbamin-saures Menthyl	m-Tolylcarbamins. Menthyl	p-Tolylcarbamin-saures Menthyl
$[\alpha]$	- 77,21°	- 65,88°	- 71,43°	- 72,30°
$[M]$	- 212,33	- 190,39	- 206,44	- 208,94

Derivate des r-Carvoxims, $[\alpha] = +39,62^\circ$.

	Carbanilido-r-carvoxim	Carbo-o-toluido-r-carvoxim	Carbo-m-toluido-r-carvoxim	Carbo-p-toluido-r-carvoxim
$[\alpha]$	+ 31,67°	+ 27,40°	+ 29,79°	+ 30,75°
$[M]$	+ 89,94	+ 81,65	+ 88,77	+ 91,64

Aus diesen Versuchsergebnissen geht folgendes hervor: 1. Die isomeren Toly-carbaminsäureester zeigen in allen drei untersuchten Reihen ein verschiedenes Drehungsvermögen. — 2. In sämtlichen Reihen besitzt die Orthoverb. das schwächste, die Paraverb. das stärkste Drehungsvermögen. Das Drehungsvermögen der Meta-verb. liegt stets näher zur Paraverbindung, als zur Orthoverb. — 3. Der Eintritt von Methyl in den Benzolkern der Phenylcarbaminsäureester bewirkt eine Erniedrigung des spezifischen, wie des Molekulardrehungsvermögens, wenn er in der Ortho- oder der Metastellung erfolgt, und zwar ist, wie schon aus 2. hervorgeht, die Erniedrigung eine bedeutend stärkere bei der Orthosubstitution. Die Substitution an der Para-stellung bewirkt in der Amyl- u. Carvoximreihe eine nicht bedeutende Vergrößerung, in der Mentholreihe eine kleine Verminderung des molekularen Drehungsvermögens.

Um festzustellen, ob die obigen Gesetzmäßigkeiten auch für andere Gruppen-stellungsisomere Körper gültig sind, wurden drei Reihen isomerer Substitutionspro-dukte des Benzoyl-r-carvoxims, $C_{10}H_{14}$: $NO.COC_6H_5$, untersucht.

Name der Verbindung	$[\alpha]$	$[M]$
Benzoyl-r-carvoxim	+ 26,64	+ 71,66
o-Toluy-l-r-carvoxim	+ 27,08	+ 76,64
m-Toluy-l-r-carvoxim	+ 26,86	+ 76,01
p-Toluy-l-r-carvoxim	+ 23,44	+ 66,34
Phenacetyl-r-carvoxim	+ 40,63	+ 114,98
o-Brombenzoyl-r-carvoxim	+ 25,96	+ 90,34
m-Brombenzoyl-r-carvoxim	+ 18,24	+ 63,48
p-Brombenzoyl-r-carvoxim	+ 14,90	+ 51,85
o-Nitrobenzoyl-r-carvoxim	+ 0,0	+ 0,0
m-Nitrobenzoyl-r-carvoxim	+ 20,68	+ 64,94
p-Nitrobenzoyl-r-carvoxim	+ 17,33	+ 54,42

Die obigen Zahlen lehren, daß sich 1. entsprechend für die Glieder isomerer Reihen stets eine Verschiedenheit des Drehungsvermögens ergibt; hingegen treffen 2. und 3. hier nicht zu. Beachtenswert ist, daß der Vergleich des Phenacetyl-carb-oxims mit dem Carbanilidocarvoxim eine ziemlich große Verschiedenheit der Drehungsvermögen ergibt, obwohl die beiden Reste Phenacetyl und Carbanilid nahe gleiche Molekulargewichte (119 und 120) besitzen. (Z. physik. Chem. 14. 394 bis 408. Labor. Zürich.) NERNST.

C. Matignon, *Substitution von Alkoholradikalen mit Kohlenstoff- und mit Stick-stoffbindung*. Vf. verteidigt sich gegen die ihm von STOHMANN (94. I. 759) ge-machten Vorwürfe, und auch BERTHELOT macht einige erläuternde Bemerkungen zu der vorliegenden Streitsache. (C. r. 119. 78—80. [2/7.*].) SACHSSE.

F. W. Küster, *Molekulargewichtsbestimmungen an festen Lösungen*. (Verh. d. Vers. deutsch. Ntf. u. Ärzte 1893. II. 108—10. — C. 94. I. 544. 1045.) ARENDT.

Frank Clowes, *Über die Zusammensetzung von Gasen, in welchen Flammen erlöschen*. Es wurden in Cylindern Mischungen von Luft mit wechselnden Mengen von Stickstoff u. von CO_2 hergestellt, u. es wurde geprüft, bei welcher Beimischung hineingesenkte Flammen eben erloschen. Für Flammen, in welchen flüssige oder feste Brennstoffe (Alkohol, Paraffin, Stearin, Petroleum) mit Hilfe eines Doctes brannten, betrug die zum Erlöschen eben nötige Menge CO_2 , die zu 100 Teilen Luft zugefügt wurde, 13—16 Teile, und von Stickstoff 18—23 Teile. Bei gasförmigen Brennstoffen betrug der das Erlöschen eben hervorrufoende Zusatz zu 100 Teilen Luft für Flammen von:

	Wasserstoff	Kohlenoxyd	Methan	Äthylen	Leuchtgas
CO ₂	58	24	10	26	33 Teile
N ₂	70	28	17	37	46 Teile.

(Royal Society; Chem. News 70. 27—28. 20/7.)

BODLÄNDER.

Georges Charpy, *Beziehung zwischen der Dichte einer Salzlösung und dem Molekulargewichte des gelösten Salzes*. In früheren Arbeiten hat Vf. gezeigt, daß die Dichten von Salzlsgg. durch sehr regelmässige Kurven dargestellt werden, wenn man als Konzentration die Zahl der Salzmoleküle, die in 100 Mol. des Gemenges enthalten sind, ansieht. Bei diesen Rechnungen hat Vf. das Molekulargewicht des W. = 18 genommen. Auf den Rat von LE CHATELIER hat Vf. jetzt diese Rechnungen wieder aufgenommen, indem er die molekulare Kondensation des W. bei niederen Temperaturen berücksichtigt hat. Konstruiert man die Kurven, welche die Dichten als Funktion der molekularen Konzentration C darstellen, indem man dem Molekulargewichte m des W. nach und nach steigende Werte giebt, so zeigt sich, daß

die Konkavität $\frac{dD}{dC}$, die für $m = 18$ positiv ist, nach und nach geringer wird, in dem Maße, wie m steigt, daß sie gleich Null wird, sobald m einen Wert erreicht, der in allen Fällen $m = 3 \times 18$ naheliegt, u. daß sie endlich darüber hinaus negativ wird. Wenn man also diesen 3×18 naheliegenden Wert benutzt, ist die Dichte der molekularen Konzentration proportional. (C. r. 119. 156—58. [9/7.*]) SACHSE.

Georg W. A. Kahlbaum und **C. G. v. Wirkner**, *Zur Prüfung von Herrn Dühring's Gesetz der korrespondierenden Siedetemperaturen*. An dem von KAHLBAUM (94. I. 545 und 567) erbrachten Material wurde das Gesetz von DÜHRING (94. I. 1043) an einer Anzahl Flüssigkeitspaare geprüft; die spezifischen Faktoren, die konstant sein sollten, weisen mehr oder minder große Schwankungen auf, die besonders groß sind z. B. beim Vergleich von Benzylalkohol und Äthylalkohol. Berechnet man umgekehrt die Siedetemperaturen unter Annahme der Gültigkeit des fraglichen Gesetzes, so ergeben sich Abweichungen von mehreren Graden; es ist also gänzlich ausgeschlossen, sie auf Beobachtungsfehler zu schieben. Es ist daher auch nicht statthaft, wie DÜHRING gewollt hat, Abweichungen von seinem Gesetz als sicheres Symptom der Ungenauigkeit der betreffenden Beobachtungsreihen anzusehen. (Vgl. hierzu auch die Polemik DÜHRING-NERNST S. 141—42. D. Ref.) (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 1894—1902. Basel.)

NERNST.

G. Bakker, *Zur Theorie der Flüssigkeiten und Gase. II*. Die Arbeit, welche sich hauptsächlich mit der Wirkungsweise der Molekularkräfte beschäftigt, hat wohl ausschließlich mathematisch-physikalisches Interesse. (Z. physik. Chem. 14. 446—55.)

NERNST.

G. Bakker, *Thermodynamische Ableitung der Zustandsgleichung von van der Waals für Flüssigkeiten und Gase*. Vf. hat sich die Aufgabe gestellt, unabhängig von kinetischen Anschauungen und nur auf den Prinzipien der Thermodynamik und Hydrostatik fußend, die Zustandsgleichung abzuleiten. Seine Voraussetzungen sind folgende: 1. Die Abweichungen der Substanz von den Gasgesetzen sollen bis zu den höchsten Temperaturen endlich bleiben. — 2. Zwei Massenelemente ziehen einander an mit einer Kraft, die außer von der Temperatur nur von den Massen und ihrem Abstände abhängt u. mit dem Abstände stark abnimmt. — 3. Die kinetische Energie ist eine Temperaturfunktion. Es gelingt dem Vf. in der That, aus diesen Voraussetzungen die Gleichung:

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v-b) = RT,$$

also dieselbe Gleichung, zu der VAN DER WAALS auf kinetischem Wege gelangt,

ohne speziellere Annahmen zu erschließen; in obiger Gleichung ist a eine Temperaturfunktion und b eine Volumfunktion, die für große Verdünnung auf einen konstanten Wert übergeht. Der Ausdruck $\frac{a}{v^2}$ gilt nur, wenn die Kohäsion bei konstanter Temperatur eine Volumfunktion ist (vergl. Voraussetzung 2). Diese Voraussetzung wird unwahrscheinlich, wenn Dissociationsvorgänge störend dazwischen treten. (Z. physik. Chem. 14. 456—66.) NERNST.

J. H. van't Hoff, *Historische Notiz*. Vf. machte auf eine in Pogg. Ann. 67. 433 (1846) erschienene Notiz von BUYS-BALLOT aufmerksam, in der bereits darauf hingewiesen wurde, daß, je zusammengesetzter die Körper sind, desto mehr sie den nicht symmetrischen Krystallsystemen angehören. (Z. physik. Chem. 14. 548. Amsterdam.) NERNST.

A. Werner und A. Miolati, *Beiträge zur Konstitution anorganischer Verbindungen. II. Abhandlung. (Mit drei Textfiguren.)* Die in dieser Arbeit mitgeteilten Bestimmungen der elektrischen Leitfähigkeit bilden eine Ergänzung der früher (93. II. 912) von den Vff. mitgeteilten Messungen. Aus einer Zusammenstellung der bisherigen Messungen ergibt sich zunächst, daß bei Verbb., die sich nach dem Schema $R | Cl$, bez. $R | K$ spalten, die also aus einem komplexen, positiven oder negativen Radikal R und einem dazu gehörigen Ion bestehen, die molekulare Leitfähigkeit bei 25° 97 bis 108 beträgt; für Verbindungen nach dem Typus $R \begin{smallmatrix} Cl \\ | \\ Cl \end{smallmatrix}$ bez. $R \begin{smallmatrix} K \\ | \\ K \end{smallmatrix}$ beträgt sie 234—267, für Verbb. mit drei einwertigen Ionen 384 bis 427 und für Verbb. mit vier einwertigen Ionen ca. 523. Die Unterschiede zwischen den verschiedenen Klassen von Verbb. sind also groß genug, um im gegebenen Falle rückwärts aus der molekularen Leitfähigkeit auf die Konstitution zu schließen. Auf diesem Wege haben Vff. u. a. folgende Formeln sichergestellt:

Chloroplatinidiamminnitrat, $(Pt \begin{smallmatrix} (NH_3)_4 \\ | \\ Cl \end{smallmatrix}) (NO_3)_2$.

Platinimonodiamminchlorid, $(Pt \begin{smallmatrix} (NH_3)_2 \\ | \\ Cl \end{smallmatrix}) Cl$.

Platomonodiamminchlorid, $(Pt \begin{smallmatrix} (NH_3)_2 \\ | \\ Cl \end{smallmatrix}) Cl$.

Luteokobaltchlorid, $[Co(NH_3)_6] Cl_2$.

Chloropurpureokobaltchlorid, $(Co \begin{smallmatrix} (NH_3)_6 \\ | \\ Cl \end{smallmatrix}) Cl_2$.

Nitratokobaltchlorid, $(Co \begin{smallmatrix} (NH_3)_6 \\ | \\ (NO_3)_2 \end{smallmatrix}) Cl_2$.

Chloropurpureochromnitrat, $(Cr \begin{smallmatrix} (NH_3)_6 \\ | \\ Cl \end{smallmatrix}) (NO_3)_2$.

Luteochromnitrat, $[Cr(NH_3)_6] (NO_3)_3$.

Die Konstitution stimmt in allen Fällen mit den von WERNER früher (93. II. 20) entwickelten Anschauungen. — Besonders interessant war die Untersuchung des

Dichrokobaltchlorids, dem nach obigen Anschauungen die Formel $(Co \begin{smallmatrix} (NH_3)_6 \\ | \\ H_2O \end{smallmatrix}) Cl_2$ zu-

zuschreiben war; dies Salz verwandelt sich bei Auflösung in W. sehr schnell in das Triaminpurpureo- und Triaminroseosalz, wie schon aus dem schnellen Farbenwechsel bei der Auflösung zu schließen ist. Vf. konnten dies sicher durch die Bestimmung der Leitfähigkeit bei 1° nachweisen, woselbst die Umwandlung viel langsamer sich vollzieht, und so gleichzeitig die obige Konstitution sicherstellen. (Z. physik. Chem. 14. 506—21. Zürich. u. Rom.) NERNST.

Anorganische Chemie.

H. Arctowski, *Beiträge zur Kenntnis des Lösungsvorganges. Zweite Mitteilung. Über die Löslichkeit von Jod in Schwefelkohlenstoff und die Natur dieser Auflösung* (Forts. zu S. 23). Das Studium der Löslichkeit von Jod in Schwefelkohlenstoff schien besonders geeignet, einiges Licht über Lösungsvorgänge überhaupt zu verbreiten, weil Dissociationsvorgänge dabei nicht zu berücksichtigen sind, und auch chemische Wechselwirkungen zwischen gelöster Substanz und Lösungsmittel ausgeschlossen erscheinen. Die einfachste Annahme, daß die Menge der Joddämpfe, welche der Schwefelkohlenstoff bei verschiedener Temperatur aufnehmen kann, eine einfache Funktion der Steigerung der Wärme sei, so daß man es hier mit einem ausgezeichneten Beispiel einfacher „Lösungstension“ zu thun gehabt hätte, hat sich nicht bestätigt, insofern Erscheinungen chemischer Anziehung der beiden in Wechselwirkung gebrachten Körper beobachtet wurden. Es wurden im ganzen 52 Bestimmungen ausgeführt. Die graphische Darst. der Resultate ergibt ein Kurvenbild, welches zeigt, daß die Löslichkeitskurve des Jodes in Schwefelkohlenstoff eine gerade Linie darstellt, welche an gewissen Stellen Beugungspunkte zeigt in der Weise, daß die geradlinigen Äste durch kleine gebogene Kurven verbunden sind. Diejenigen Beobachtungen, welche bei sehr tiefen Temperaturen angestellt wurden (bis -96°), konnten die von anderer Seite aufgestellte Behauptung, daß die violette Farbe der Lsg. dabei in braun umschlüge, nicht bestätigen. Außerdem ergab sich, daß die Löslichkeit des Jodes in Schwefelkohlenstoff beim Gefrierpunkt des letzteren (-115°), wenn auch schwach, so doch keineswegs völlig aufgehoben ist, da die verlängerte Kurve die Temperaturaxe bei -132° schneidet. Aus dem nicht kontinuierlichen Verlauf der Kurve schließt Vf. auf chemische Beziehungen zwischen Lösungsmittel und gelöster Substanz, welche den rein physikalischen Vorgängen vorangehen. Daß erstere bei Lösungsvorgängen stets eine Rolle spielen, beweist schon der Umstand, „daß ein Körper sich gewissermaßen seine Lösungsmittel auswählt“. Bei dieser Wahl ist die größere oder geringere Analogie des Lösungsmittels und der in Lösung gehenden Substanz von hervorragender Bedeutung. Ist eine solche Analogie nicht vorhanden, „so müssen sich die Moleküle des Körpers, bevor sie in Auflösung gehen, an ein oder mehrere Moleküle des Lösungsmittels binden, — denn hierdurch gewinnen sie an Ähnlichkeit nicht nur in der Zus., sondern auch die Konstitution selbst, und die molekulare Form dieser Molekülassociationen ist ein Analogon der flüssigen Molekülkomplexe des Lösungsmittels“. Die Löslichkeit oder Nichtlöslichkeit eines Körpers würde also davon abhängen, ob die Moleküle desselben im stande sind, sich mit denjenigen des Lösungsmittels zu vereinigen, um Molekülkomplexe zu geben, welche den Molekülaggregaten dieser Fl. analog sind, ähnliche Eigenschaften u. Bewegungen besitzen und sich daher leicht in der Masse des Lösungsmittels verteilen können. (Z. anorg. Ch. 6. 392—410. 27/6. [23/4.] Lüttich. Inst. chim. gén.) MEYER.

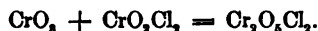
Ed. Donath, *Über neuere Ergebnisse der chemischen Forschung in ihrer Beziehung zur Metallurgie. I. Zur Chemie des Kohlenstoffes*. Der Vf. bespricht die Unterss. von MOND über das Nickelcarbonyl, sowie die von MOND, BERTHELOT, GUNZ, ROSCOE und SCUDDER, STEIN und STRACHE über das Eisencarbonyl. Auch über die Unterss. von GUNZ über die Einw. von Kohlenoxyd auf Eisen, die von SARNSTRÖM dazu gemachten Bemerkungen, die Unterss. von BERTHELOT über das Verhalten des Kohlenoxyds bei höheren Temperaturen und von LUZI über die Modifikationen des Kohlenstoffes wird berichtet. Der Vf. glaubt, daß die Modifikationen des festen Kohlenstoffes sich durch die Anzahl der im Molekül enthaltenen Atome und deren Bindung unterscheiden, dergestalt, daß der amorphe Kohlenstoff das

größte, der Diamant das kleinste nur aus zwei Atomen bestehende Molekül besitzt. Im Anschluß hieran wird über die Darstellung des Diamanten durch MOISSAN und FRIEDEL, sowie über die Fabrikation des Carborundums und über die Formen, in welchen nach den neueren Unters. der Kohlenstoff im Eisen enthalten ist, berichtet. (Österr. Z. Berg-Hütt. 52. 333—38 und 348—50.) BODLÄNDER.

L. Gattermann und K. Weinlig, Siliciumverbindungen. Vor einigen Jahren (89. I. 274) hat GATTERMANN eine Methode beschrieben, nach der man aus Kieselsäure sowohl freies Si, wie auch die verschiedensten Derivate SiCl_4 , SiBr_4 , SiHCl_3 etc. gewinnen kann. Da bei Wiederholung dieser Versuche durch andere nicht immer gleich gute Resultate erhalten wurden, so haben Vff. gesucht, die Versuchsbedingungen, besonders die günstigste Temperatur genauer festzustellen. *Siliciumtetrachlorid.* Man behandelte das Reduktionsgemisch, d. h. das durch Reduktion von SiO mit Magnesiumpulver erhaltene Gemisch von MgO und Si mit Cl, und zwar ergab sich, daß bei 300—310° die beste Ausbeute erhalten wird. *Siliciumchloroform.* Die Darstellung erfolgte, wie früher angegeben. Als günstigste Temperatur erwies sich 450—500°. *Siliciumhexachlorid.* Unterwirft man das bei Darst. von SiCl_4 erhaltene Rohprodukt der fraktionierten Destillation, so bleibt, nachdem das bei 57° siedende Tetrachlorid übergegangen ist, ein Rückstand, aus dem sich eine weitere bei 145 bis 146° sd. Fraktion isolieren liefs. Dieselbe bestand aus dem Hexachlorid, Si_2Cl_6 , *Silicooxalsäure*, $(\text{SiOOH})_2$. Das reine Hexachlorid wurde in einer mit Eis gekühlten Platinschale so lange der Einw. der Luft überlassen, bis sich durch die Feuchtigkeit derselben das Hexachlorid in eine feste M. umgewandelt hatte. Das Präparat wurde dann durch Stehen über Kalk von der eingeschlossenen HCl befreit. Die Säure ist schon durch FRIEDEL und LADENBURG bekannt. Nach Angabe der Vff. ist die Säure ziemlich explosiv. *Siliciumoktochlorid.* Bei dem Fraktionieren des rohen Chlor-siliciums hinterblieb, nachdem das Hexachlorid abdestilliert war, noch ein weiterer Rückstand, aus dem sich ein bei 210—215° übergelender Anteil gewinnen liefs. Die Analyse ergab Si_3Cl_8 . Das Oktochlorid erstarrt nicht bei -12°. Mit W. zers. es sich unter Bildung einer in W. unl. Säure, die sehr energisches Reduktionsvermögen besitzt und als *Siliciummesoxalsäure*, $\text{SiOOH} \cdot \text{SiO} \cdot \text{SiOOH}$, anzusehen ist. Dieselbe explodiert im trockenen Zustande noch viel lebhafter, als die Silicooxalsäure, u. zers. sich bereits, wenn man sie im feuchten Zustande mit einem harten Gegenstande reibt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 1943—48. 23/7. [9/7.]*) Heidelberg.) SACHSSE.

B. Kosmann, Über die Bindung des Wassers in anorganischen Salzen. Der Vf. hat schon früher (89. I. 738) darauf hingewiesen, daß kristallwasserhaltige Stoffe eine niedrigere Symmetrie besitzen als dieselben Stoffe im wasserfreien Zustande. Vgl. SURAWICZ S. 15.) (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 1911—12. 23/7.) BODLÄNDER

G. Herfeldt, Zur Kenntnis des chlorchromsauren Kaliums. Das chlorchromsaure Kalium giebt sein Chlor noch nicht bei 100° ab; die Chlorentwicklung beginnt erst bei 250°, wird bei 280° stärker und hört bei 500—600° auf. Nicht alles Chlor wird entwickelt. Aus dem Rückstand l. W. eine chlorhaltige Verb. mit gelber Farbe, u. es bleibt ein schwarzes, in HCl unl. Pulver zurück. Durch die Einw. des Salzes auf Benzoylchlorid entsteht ein grüner Körper von noch nicht ermittelter Zusammensetzung. Das Gleiche ist der Fall mit den kristallinen Verbb., die durch das Salz aus dem Pyridin und dem Chinolin gebildet werden. Chromoxychlorid und Chromtrioxyd sollen das Anhydrid der Chlorchromsäure liefern:



Beim Erhitzen abgewogener Mengen auf 180° entsteht ein hellroter, sehr reaktionsfähiger Körper, der noch nicht analysenrein erhalten worden ist. (J. pr. Chem. 50. 93—94. 9/7. Dresden. Org. chem. Lab. techn. Hochsch.) FROMM.

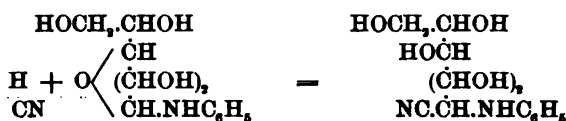
K. Seubert, *Über das Wesen der Einwirkung von Eisenchlorid auf Kaliumjodid.* (Verh. d. Vers. deutsch. Ntf. u. Ärzte 1893. II. 110—13. — C. 94 I. 194.) ARENDT.

P. Sabatier, *Kupferbromid.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] 11. 676—83. — C. 94. II. 78.) ARENDT.

U. Alvisi, *Komplexe anorganische Säuren.* (Gaz. chim. ital. 24. I. 523—28. — C. 94. II. 271.) ARENDT.

Organische Chemie.

S. Marchlewski, *Zur Konstitution der Anilinverbindung der Glukose.* Vf. bekämpft die Ansicht von v. MILLER u. PLÖCHL, nach welchen die Addition von Blausäure zu dem Anilid oder Toluid der Glukose ein Beweis gegen die Formel von SOROKIN-TOLLENS sei. Vf. erklärt diese Addition mit der fraglichen Formel nach folgender Gleichung:



(J. pr. Chem. 50. 95—96. 9/7. Manchester. Lab. Dr. SCHUNCK.)

FROMM.

Emil Fischer u. Hans Thierfelder, *Verhalten der verschiedenen Zucker gegen reine Hefen.* Vf. benutzten zwölf verschiedene Hefen. Acht Arten *Saccharomyces*: *S. cerevisiae* I, *Pastorianus* I, II, III, *ellipsoideus* I, II, *Marxianus*, *membranefaciens*, von HANSEN den Vf. zur Verfügung gestellt, ferner *S. productivus*, von BEYERINCK den Vf. überlassen, endlich eine „Brauereihefe“ und eine „Brennereihefe“, von P. LINDNER isoliert, und zuletzt eine nicht scharf definierte Spezies, die Milchwasser leicht vergärt und deshalb im Folgenden als Milchwasserhefe bezeichnet wird. Von Monosacchariden kamen zur Verwendung d-Mannose, d-Fruktose, d-Galaktose, d-Talose, l-Mannose, l-Gulose, Sorbose, l-Arabinose, α-Glucoheptose, α-Glucooktose, von Disacchariden Rohrzucker, Maltose u. Milchwasserzucker. Anhangsweise wurden noch Methyl- und Äthylglykosid, sowie Glykoserescorin, Glykosepyrogallol und Glykoseäthylmerkaptal in einigen Fällen geprüft. Vf. teilen ihre Resultate in eine Tabelle geordnet mit und schliessen hieran sehr interessante Betrachtungen über den Zusammenhang zwischen Gärfähigkeit und Konfiguration des Zuckermoleküls. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 2031—36. 23/7. [9/7.*].) SACHSSE.

C. Scheibler, *Bemerkungen zu der Arbeit von F. Ullik über Araban* (S. 31). Vf. bemerkt, dass das Araban ULLIK's sowohl vermöge seiner Darstellung als seiner sämtlichen Eigenschaften mit Vfs. *Arabinsäure* identisch ist. (N. Z. Rüb.-Zucker-Ind. 33. 20. 11/7.) SACHSSE.

Tanret, *Das Lävoglucosan.* Während Säuren und Emulsin das Picein (S. 327) in Piceol und Glykose spalten, erhält man daraus bei Behandlung mit Barytwasser bei 100° ein Anhydrid der Glykose. Diese Rk. erfolgt übrigens nicht nur bei dem Picein, sondern auch bei anderen Glykosiden, wie Salicin und Koniferin. Das *Lävoglucosan* hat die Formel $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$. Es krystallisiert in prachtvollen Krystallen, die in W. und A. unl. sind. Das *Lävoglucosan* schm. bei 178° u. sublimiert ohne Zers., wenn man es im Vakuum schm. Es ist linksdrehend, $[\alpha]_D = -66,5^\circ$ in wss. 10%ig. Lsg. und darunter, $-81,5^\circ$ in 50%ig. Lsg. Mit absol. A. hat man $-70,5^\circ$ und mit Essigäther $-77,5^\circ$. Das Drehungsvermögen der wässrigen Lsgg. ändert sich nicht wesentlich mit der Temperatur. Das D. des *Lävoglucosans* ist 1,59, der Geschmack

schwach zuckerig, die Krystalle sind nach WYROUBOFF orthorhombisch. Die charakteristischste Eigenschaft des Lävoglucosans ist die, daß es bei dem Erhitzen mit Säuren gewöhnliche rechtehdrehende, gärfähige und reduzierende Glykose liefert, die Hydratation des Lävoglucosans geht allerdings langsam vor sich. Einen Benzoësäureäther des Lävoglucosans erhält man, wenn man dasselbe mit Benzoylchlorid in alkalischer Lsg. behandelt. Weißes Pulver, in W., A. und Ä. unl., F. 194°, Formel $C_6(H_2O)_2(C_7H_5O)_2$. Der Essigsäureäther entsteht beim Erhitzen des Lävoglucosans mit Essigsäureanhydrid und etwas Chlorzink. Nadeln, die bei 107–108° schmelzen. $[\alpha]_D = -45,5^\circ$ in alkoh. Lsg. Formel $C_6(H_2O)_2(C_7H_5O)_2$. (C. r. 119. 158–61. [9/7.*])

SACHSSE.

Ludwig Gattermann, *Die elektrolytische Reduktion aromatischer Nitrokörper*. (Fortsetzung von 94. I. 147.) Das früher (93. II. 434) als Amidokresol angesehene elektrolytische Reduktionsprod. des *o*-Nitrotoluols erwies sich als eine Monosulfosäure desselben $C_6H_4CH_3.OH.NH_2.SO_3H$. Das daraus erhaltene Amidokresol war das Amidokresol $CH_3:NH_2:OH = 1:2:5$. Aus *m*-Nitrotoluol entstand das ebenfalls bereits bekannte Amidokresol $CH_3:NH_2:OH = 1:3:6$. Nitro-*p*-xylol ergab das Amidoxylenol $CH_3:NH_2:CH_3:OH = 1:2:4:5$. Auch halogen substituierte Nitrokohlenwasserstoffe gehen bei der elektrolytischen Reduktion in Amidophenolderivate über, und zwar ohne gleichzeitige Elimination des Halogens. Aus Bromnitrobenzol, Bromnitrotoluol ($CH_3:NO_2:Br = 1:2:4$) und Bromnitrotoluol ($CH_3:NO_2:Br = 1:3:4$) entstehen: Bromamidophenol ($NH_2:Br:OH = 1:3:4$), Bromamidokresol ($CH_3:NH_2:Br:OH = 1:2:4:5$) und Bromamidokresol ($CH_3:NH_2:Br:OH = 1:3:4:6$). Aus *m*-Nitrodimethylanilin entstand Dimethyldiamidophenol. *o*-Nitrobenzoësäure ergibt Oxyanthranilsäure. Auch die Äther von Nitrocarbonsäuren lassen sich bei der Elektrolyse zu den Äthern von Amidophenolcarbonsäuren reduzieren. Vf. hat reduziert: *o*-Nitrobenzoësäuremethyläther, *o*-Nitrobenzoësäureäthyläther, *m*-Nitrobenzoësäuremethyläther, sowie mehrere Nitrotoluylsäure- u. Nitrocuminsäureäther.

Bei dem weiteren Verfolg der elektrolytischen Reduktion von Nitrokörpern wurde die Frage aufgeworfen, wie sich wohl Nitrosäuren verhalten würden, die wie die Nitrozimmtsäuren eine Äthylenbindung in der Seitenkette enthalten. Wird diese gelöst, und entsteht ein Derivat der Hydrozimmtsäure, oder wirkt der elektrolytisch entwickelte H auf die Doppelbindung nicht ein, so daß Zimmtsäurederivate entstehen. Der Vers. entschied in dem letzten Sinne, denn Vf. erhielt aus den Nitrozimmtsäuren und ihren Äthern die entsprechenden Amidoxyzimmtsäuren.

Nitrosulfosäuren sind ebenfalls der elektrolytischen Reduktion zugänglich, man erhält die entsprechenden Amidophenolsulfosäuren. Nachdem so Vf. in der Benzolreihe die Allgemeingiltigkeit der elektrolytischen Reduktion nachgewiesen hat, hat er deren Anwendbarkeit auch in anderen Reihen nachgewiesen, wofür er in der vorliegenden Mitteilung noch einige in der Chinolinreihe ausgeführte Verss. mitteilt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 1927–41. 23/7. [9/7.*] Heidelberg.)

SACHSSE.

L. Gattermann u. F. Friedrichs, *Die Einwirkung des elektrischen Stromes auf Benzol*. Nach Angaben von RENARD (80. 626) entsteht bei der Einw. des elektrischen Stromes auf eine mit verd. Schwefelsäure versetzte alkoh. Lsg. von Bzl. ein schön krystallisierender Körper, der Isobenzoglykol genannt wurde. Vf. haben die Substanz ebenfalls dargestellt und weisen nach, daß sie Hydrochinon ist. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 27. 1942–43. 23/7. [9/7.*] Heidelberg.)

SACHSSE.

H. Goldschmidt, *Über Derivate des Carvols*. (Verh. d. Vers. deutsch. Ntf. u. Ärzte 1893. II. 91–92. — C. 93. II. 749.)

ARENDT.

Adolphe Renard, *Fichtenholzteer*. Vf. zerlegte den Teer teils durch fraktionierte Dest., teils durch Behandlung mit sd. Natronlauge, welche die Phenole löste, in KW-stoffe, die vor 300°, und in solche, die zwischen 300–360° sd., in Phenole u. in

einen an Reten reichen Teer. Die vor 300° sd. KW-stoffe machten nur 12%, des ganzen Destillats aus, durch fraktionierte Destillation ließen sie sich wieder in ein *Terepentin* und zwei höher sd. KW-stoffe zerlegen. Das Terepentin ist eine farblose Fl., K. 171—174°, D₀ 0,866, $[\alpha]_D = -19,1$, Brechungsindex 1,4785, Formel C₁₀H₁₆. Mit Brom in einer Lsg. in Schwefelkohlenstoff behandelt, entsteht das leicht zersetzliche Additionsprod. C₁₀H₁₆Br₂, durch direkte Behandlung mit Brom erhält man C₁₀H₁₄Br₄, einen braunen Sirup. Chlorwasserstoff wird durch den KW-stoff absorbiert, man erhält ein festes Dichlorhydrat, F. 49,5°. Durch Behandlung mit rauchender Schwefelsäure erhält man *Cymolsulfosäure*, deren Ba-Salz der Formel (C₁₀H₁₁SO₃)₂Ba + H₂O entspricht, außerdem bleibt nach der Behandlung mit rauchender Säure eine kleine Menge eines KW-stoffes, K. 170°, der *Cymolhexahydrat* ist. Formel C₁₀H₁₆. (C. r. 119. 165—66. [9/7.*]) SACHSSE.

A. Béhal u. E. Choay, *Zusammensetzung des Buchenholz- u. Eichenholzkreosots*. (Forts. v. S. 204.) Das zwischen 200—220° übergehende reine Buchenholzkreosot hatte die Zus. unter I, das zwischen 200—210° übergehende Eichenholzkreosot die Zus. unter II:

	I	II
Monophenole	39,00	55
Guajakol	19,72	14
Kreosol u. Homologe	39,98	31
Verlust	1,30	—

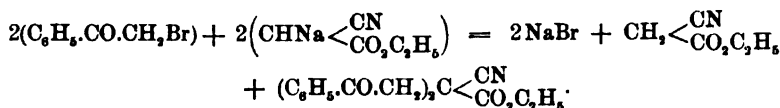
Das Kreosot aus Eichenholz hat also vielmehr Monophenole und viel weniger Guajakol. Da die Kaustizität des Kreosots wesentlich von den Monophenolen abhängt, so muß das Eichenholzkreosot viel kaustischer sein als das Buchenholzkreosot. (C. r. 119. 166—69. [9/7.*]) SACHSSE.

A. Komarowsky und St. v. Kostanecki, *Das Benzo-resorcin*. Die Oxyketonoxyde sind deshalb wichtig, weil mehrere von den in den Pflanzen vorkommenden gelben Farbstoffen wahrscheinlich zu dieser Körperklasse gehören. Als besonders wichtig erscheinen diejenigen Oxyketonoxyde, die einen Resorcin- oder Phloroglucin-kern enthalten, da diese beiden Phenole am häufigsten bei der Spaltung von Pflanzenstoffen erhalten worden sind. Um über die synthetische Gewinnung dieser Verbb. einige Erfahrungen zu sammeln, haben Vff. die Bedingungen für die Darst. der einfachen Resorcylketone festgestellt. Von den sich vom Resorcin ableitenden Ketonen ist nur das Resacetophenon leicht darstellbar. Das Benzo-resorcin ist allerdings von DOEBNER erhalten worden, das von diesem Forscher gewählte Verfahren erscheint indes kompliziert und kann thatsächlich vereinfacht werden. *Benzo-resorcin*, C₆H₄(OH)₂COC₆H₅ (*2.4-Dioxybenzophenon*). Analog wie man Benzopyrogallol, C₆H₃(OH)₃COC₆H₅ erhält, wenn man auf eine h. wss. Lsg. von Pyrogallol Benzotrichlorid einwirken läßt, erhält man auch das Benzo-resorcin, wenn man Benzotrichlorid auf eine sd. wss. Lsg. von Resorcin wirken läßt. Noch bequemer läßt sich das Benzo-resorcin nach einer von NENCKI u. SIEBER für andere Zwecke angegebenen Methode erhalten, wenn man Resorcin, Benzoösäure u. Chlorzink in passenden Verhältnissen im Ölbade bei 160° zusammen schm.

Kocht man das Benzo-resorcin mit Essigsäureanhydrid u. entwässertem Na-Acetat, so erhält man Acetyl-β-Phenylumbelliferon, C₁₅H₁₀O₅(COCH₃), aus dem durch Verseifen das β-Phenylumbelliferon entsteht. — Das (*2.4.4'*)-*Trioxybenzophenon*, C₁₅H₁₀O₆, bildet sich bei kurzem Erhitzen der p-Oxybenzoösäure mit Resorcin und Chlorzink auf 160°; schwach gelblich gefärbte Nadeln, die 2 Mol. Krystallwasser enthalten u. bei 200—201° schm. Der aus Anissäure, Resorcin u. Chlorzink bei 160° entstehende (*2.4.4'*)-*Trioxybenzophenon-4'-monomethyläther*, C₁₅H₁₀O(OH)₃(OCH₃), krystallisiert in Nadeln, die bei 165° schm. — (*2.4.3'.4'*)-*Tetraoxybenzophenon*, C₁₅H₈O(OH)₄, hat in-

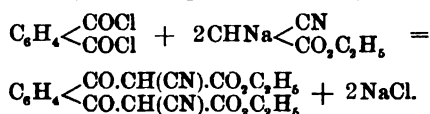
sofern Interesse, als es als ein Analogon des Maclurins angesehen werden kann, das ein (2.4.6.3'.4')-Pentaoxybenzophenon sein kann. Die Eigenschaften des aus Protokatechusäure u. Resorcin dargestellten (2.4.3'.4')-Tetraoxybenzophenons sprechen in der That nicht zu Ungunsten dieser Ansicht. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 1997—2000. 23/7. [9/7.*] Bern.) SACHSSE.

T. Klobb, *Synthesen mittels Cyanessigäther*. Die Na-Verb. des Äthers wurde mit der molekularen Menge von Bromacetophenon behandelt. Als Hauptprodukt entsteht dabei Diphenacylcyanessigsäureäthyläther:



Das Äthyldiphenacylcyanacetat bildet Nadeln, die bei 142° schm. u. in den gewöhnlichen Lösungsmitteln wl. sind. Das zweite Prod. der Rk., das aber in geringerer Menge entsteht, ist Phenacylcyanacetat, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH} < \begin{smallmatrix} \text{CN} \\ \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \end{smallmatrix}$. Auf die entsprechende Weise hat Verfasser noch Methyldiphenacylcyanacetat, $(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2)_2\text{C} < \begin{smallmatrix} \text{CN} \\ \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \end{smallmatrix}$, krystallinisches Pulver, das bei 195° schm., und Methylphenacylcyanacetat, $(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2)\text{CH} < \begin{smallmatrix} \text{CN} \\ \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \end{smallmatrix}$, dargestellt. (C. r. 119. 161—62. [9/7.].) SACHSSE.

J. Locher, *p-Phtaldicyanessigäther*. Verfasser hat auf Na-Cyanessigsäureäther p-Phtalylchlorid einwirken lassen. Die Darstellung des p-Phtalylchlorids aus p-Phtalsäure, Phosphorpentachlorid und Oxylchlorid wurde etwas modifiziert, wodurch eine Steigerung der Ausbeute erlangt wurde. Die Einw. des p-Phtalylchlorids auf Na-Cyanessigsäureäther erfolgt nach folgender Gleichung:



Der p-Phtaldicyanessigäther krystallisiert in langen Nadeln, die bei 179° schm., er stellt eine zweibasische Säure dar, von der Vf. mehrere Metallsalze als krystallin. oder amorphe Pulver dargestellt hat. Kocht man den p-Phtaldicyanessigäther mehrere Stunden mit W., so spaltet er sich in Cyanessigäther und Terephtalsäure, Alkalien bewirken dasselbe. Kocht man eine Lsg. des Phtaldicyanessigäthers in Chlf. längere Zeit mit Phenylhydrazin, so erhält man den p-Phtalldihydraxondicyanessigäther, $\text{C}_6\text{H}_4 < \begin{smallmatrix} \text{CN}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CN}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5 \end{smallmatrix} \cdot \text{CH}(\text{CN})\cdot\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, farblose Krystalle, unl. in W., wl. in anderen Lösungsmitteln, F. 260—261°. (C. r. 119. 162—65. [9/7.].) SACHSSE.

E. Erlenmeyer jun., *Benzoylsuperoxyd, ein Oxydationsprodukt des Bittermandelöles*. Bei den Kondensationsverss. mit Benzaldehyd und Essigsäureanhydrid wurde das Auftreten von Benzoylsuperoxyd von BRODIE in den Mutterlaugen konstatiert, nachdem letztere längere Zeit an der Luft gestanden hatten. Aus 2 g Benzaldehyd wurden nach folgendem Verfahren 1,9 g Superoxyd gewonnen. Man gießt 2 g des ersteren, mit 4 g Essigsäureanhydrid auf 50 g nicht zu feinen in einer Porzellanschale befindlichen Sand, rührt um u. läßt an offener Luft stehen. Der Sand erschien bei der Darst. schon nach 3 Tagen trocken u. roch stark nach Ozon, das sich auch durch Jodkaliumstärkepapier nachweisen liefs. Man zieht den Sand mit Ä. aus, läßt die Lsg. verdunsten und reinigt den Rückstand mit Sodalg. von anhängender Benzoesäure, wobei Benzoylsuperoxyd zurückbleibt. Aus CS₂-Lsg. erhält man große Krystalle.

Ein Gemisch von Benzaldehyd und Essigsäureanhydrid ohne Sand in offenem Gefäße ergab nur Benzoesäure ohne Auftreten von Ozon, ebenso Benzaldehyd auf Sand bei Abwesenheit des Anhydrids. Das Essigsäureanhydrid läßt sich auch durch Benzoesäureanhydrid, nicht aber durch Eg., Bzl., Ä., Benzoesäureäther etc. ersetzen. Für die Bildung des Superoxydes werden vom Vf. drei Möglichkeiten angeführt. Verss. mit fertigem Ozon führten zu keinem Resultate. Die Untersuchungen werden noch fortgesetzt.

Neben dem Superoxyd trat ein Öl auf, welches durch Sodalösung so verändert wurde, daß sich Superoxyd abschied. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 1959—62. 23/7. [11/7.] Straßburg i. E.)

PROSKAUER.

C. Bechert, Über die Kondensation von Aldehyden und Cyaniden. Formaldehyd reagiert mit Äthylencyanid unter Bildg. von *Methylendisuccinimid*, $(C_2H_5 < \begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix} > N)_2CH_2$, welches bei 270° noch nicht schm. Demnach scheint das Äthylencyanid durch Aufnahme von W. u. Ausscheidung von NH_3 erst in Succinimid verwandelt zu werden und letzteres kondensierend mit Formaldehyd zu reagieren. Bei der Rk. von Benzaldehyd, Äthylencyanid und Natriumäthylat in der Kälte tritt das Äthylencyanid als solches nicht in Rk., es reagiert vielmehr nur das daraus abgespaltene NH_3 nach der Gleichung $3C_6H_5 \cdot CHO + 2NH_3 - H_2O = C_{12}H_{11}N_2O_2$ unter Bildung einer Verbindung $C_{12}H_{11}N_2O_2$, F. 214°, von nicht näher ermittelter Konstitution. In der Wärme reagieren Benzaldehyd und Äthylencyanid unter Abspaltung und Wiederaufnahme von W. und unter Bildung von α -Benzal- β -cyanpropionsäureamid, $NC \cdot CH_2 \cdot C(CH_3 \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot NH_2$, Nadelchen aus Eg., welche bei 260° verkohlen. Die Kondensation von Anisaldehyd mit Äthylencyanid verläuft ähnlich wie die des Benzaldehyds, nur werden 2 H_2O aufgenommen unter Bildung von *p*-Methoxybenzalsuccinamid, F. 255°, $H_3CO \cdot C_6H_4 \cdot CH : C \cdot CONH_2$, $CH_2 \cdot CONH_2$. Das Additionsprod. der letzteren Verb

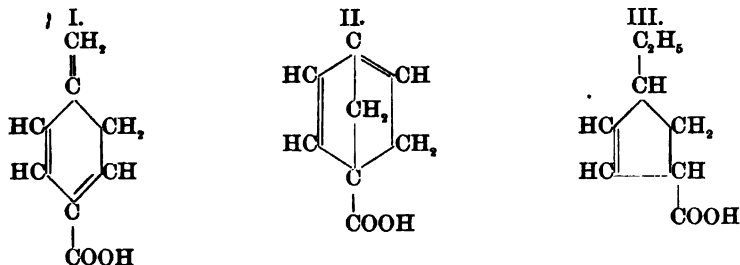
mit HNO_3 schmilzt bei 181°, das mit HCl bei 240°. — Bei der Kondensation von Aldehyden (mit Ausnahme des Salicylaldehyds) mit Cyanessigester entstehen Derivate der α -Cyanakrylsäure, in welchen ein Wasserstoffatom der Methylengruppe durch die verschiedenen Aldehydradikale substituiert ist. So entsteht bei Verwendung von Anisaldehyd *p*-Methoxyphenyl- α -cyanakrylsäureester, F. 85°, u. bei dessen Verseifung *p*-Methoxyphenyl- α -cyanakrylsäure, $C_6H_4(OCH_3) \cdot CH : C(CN) \cdot COOH$, F. 266°, welche durch rauch. HNO_3 in Nitranissäure übergeführt wird. Während die freie Säure gegen Brom indifferent ist, wird deren Ester durch Addition von Br , u. Abspaltung von HBr in das Bromid $H_2CO \cdot C_6H_4 \cdot CBr : C(CN) \cdot COOC_2H_5$, F. 185°, verwandelt. Bei Verwendung von Zimmtaldehyd entsteht Cinnamonyl- α -cyanakrylsäureester, F. 114°, welcher mit Brom ein Additionsprod. $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CH : C(CN) \cdot COOC_2H_5$, F. 95°, liefert, u. welcher mit Cinnamonyl- α -cyanakrylsäure, F. 196°, verseift wird. Die freie Säure addiert nicht Brom, wird vielmehr durch Brom verharzt. Mit Furfurol entstehen Furfuryl- α -cyanakrylsäureester, F. 94°, u. daraus die Furfuryl- α -cyanakrylsäure, F. 218°, $(C_4H_3O) \cdot CH : C(CN) \cdot COOH$. Der Ester addiert Br , u. spaltet HBr ab unter Bildung eines Monobromids, F. 111°. Analog den anderen Aldehyden reagiert Piperonal unter Bildung von Methylendioxyphenyl- α -cyanakrylsäureester, F. 106°, dessen Monobromid bei 131° schm., und dessen Verseifungsprod. die Methylendioxyphenyl- α -cyanakrylsäure, F. 230°, ist. — Die Kondensation mit Salicylaldehyd verläuft in einer anderen Richtung. Hier reagieren 2 Mol. Cyanessigester mit 1 Mol. Salicylaldehyd unter Bildung von *o*-Oxybenzaldicyanessigester, $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_2[CN]) \cdot COOC_2H_5$, + $\frac{1}{2} H_2O$, F. 240°. Dieses Ester liefert bei der Behandlung mit alkoh. NH_3 ein Imid

$HO \cdot C_6H_4 \cdot CH < \begin{smallmatrix} CH(CN) \cdot CO \\ CH(CN) \cdot CO \end{smallmatrix} > NH$, welches bei 280° noch nicht schm. Bei der Ver-

seifung mit berechneter Menge KOH geht der Ester in das Dikaliumsalz der freien Säure über, welches durch verd. H_2SO_4 unter Abspaltung von Cyanessigsäure in *Cyancumarin*, $C_8H_4 \begin{smallmatrix} O-CO \\ CH: C-CN \end{smallmatrix}$, F. 182°, übergeführt wird. Sowohl durch Verseifung des Cyancumarins, als auch durch Behandlung des o-Oxybenzaldehydcyanessigesters mit überschüssiger KOH wird *Cumarincarbonensäure*, F. 187—188°, erzeugt. Durch Brom wird der Oxybenzaldehydcyanessigester ohne Entw. von HBr in ein Bromid, F. 125—128°, verwandelt. (J. pr. Chem. 50. 1—28. 9/7. [Okt. 1893.] Leipzig. Chem. Lab. von E. v. MEYER.) FROMM.

Adolf Einhorn u. Richard Willstätter, *Über die Dehydrogenisation hydrierter Benzolcarbonsäuren*. Während es leicht möglich ist, aromatische Carbonsäuren zu hydrieren, fehlte bisher eine allgemeine Methode, aus den hydrierten Säuren die Benzolverbb. zu regenerieren. Diese Regenerierung gelang den Verfassern durch Erhitzung mit der theoretischen Menge Brom. Es wurden aus Δ^1 -Tetrahydro-p-toluylsäure, sowie aus Hexahydro-p-toluylsäure fast die theoretischen Mengen p-Toluylsäure hergestellt. Auch Δ^1 -Tetrahydroterephthalsäure u. Hexahydroterephthalsäure wurden fast vollständig in Terephthalsäure übergeführt. Zur Ausführung der Dehydrogenisation schm. man in tarierte, dünnwandige Kügelchen eine gewogene Menge Brom ein, bringt die Kügelchen mit der äquivalenten Menge der hydrierten Säure in ein Rohr, schm. dieses zu, zertrümmert das das Brom enthaltende Kügelchen durch Schütteln und erhitzt auf 200°. (LIEBIG's Ann. 280. 88—95. 14/7. München. Lab. d. Akad. d. Wiss.) BODLÄNDER.

Alfred Einhorn und Richard Willstätter, *Über die p-Methylendihydrobenzoesäure*. Die Überführung des Anhydroecgonins in p-Methylendihydrobenzoesäure und aus dieser in p-Toluylsäure hatte EINHORN und TAHARA (93. I. 609) veranlaßt, der p-Methylendihydrobenzoesäure die Formel I. zuzuschreiben. Wenn diese Konstitution richtig war, mußte durch Perhydrierung der Säure eine Hexahydro-p-toluylsäure entstehen, von der zwei geometrisch isomere Formen möglich sind. Die durch Behandlung mit Natrium in alkoh. Lsg. erhaltene Säure der Zus. $C_8H_{14}O_2$ ist aber von den beiden durch MARKOWNIKOFF (94. I. 622. 683) aus p-Toluylsäure erhaltenen Hexahydrosäuren verschieden, und auch die aus Hexahydro-p-toluylsäure entstandene Tetrahydrosäure, die nur in einer Form existieren kann, ist von der Säure $C_8H_{12}O_2$ verschieden, welche durch partielle Hydrierung der Säure aus Anhydroecgonin entsteht. Die Formel der Säure aus Anhydroecgonin muß deshalb abgeändert werden.



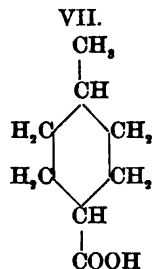
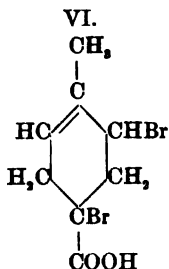
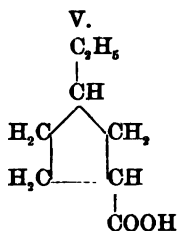
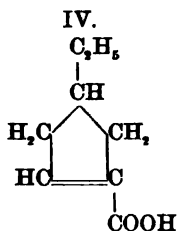
Andererseits wurden die Beziehungen dieser Säure zur p-Toluylsäure dadurch bestätigt, daß durch Reduktion des Dihydrobromids derselben mit Zinkstaub und Hydrierung des Produktes mit Natrium eine der von MARKOWNIKOFF dargestellten Hexahydro-p-toluylsäuren entstand. Dies führte zu der Annahme, daß die p-Methylendihydrobenzoesäure keine an ein C-Atom gebundene Methylengruppe enthalte, sondern daß letztere an ein zur Carboxylgruppe p-ständiges C-Atom und mit einer zweiten Valenz an ein zu dieser o-, m- oder p-ständiges C-Atom gebunden sei. Die

theoretische Überlegung und die unten angegebenen Versuche lassen die Formel II. einer Δ^2 -*p*-Methylendihydrobenzoesäure als die von allen möglichen wahrscheinlichste zu. Die Hydrierung der Methylendihydrobenzoesäure erfolgt unter Auflösung des einen Fünfringes und Bildung der Δ^2 -1,4-Äthylcyklopentencarbonsäure, Formel III., die in zwei geometrisch isomeren als Γ^a und Γ^b bezeichneten Modifikation möglich ist. Aus der Γ^a Δ^2 -Isomeren entsteht durch Umlagerung die Δ^1 -1,4-Äthylcyklopentencarbonsäure, Formel IV. Die perhydrierte Säure dieser Reihe, das Isomere der Hexahydrotoluolsäuren ist als 1,4-Äthylcyklopentencarbonsäure, Formel V., aufzufassen. — Die Verfasser weisen auf die Beziehungen hin, die zwischen der Konstitution der *p*-Methylendihydrobenzoesäure und derjenigen besteht, die nach den Unters. von BREDT (94. I. 324) dem *Campher* zugeschrieben werden muß. Dem *Tropiliden* ist die Konstitution einer der Carboxylgruppe beraubten Methylendihydrobenzoesäure zuzuschreiben.

Die *p*-Methylendihydrobenzoesäure wurde durch Spaltung des Anhydroecgonin-äthylesterjodmethylats mit Natronlauge in 60% der theoretischen Ausbeute dargestellt. Das nach der Methode von KRAFFT und STAUFFER dargestellte Amid $C_8H_9ONH_2$ hat F. 125,5°, das Dibromid schm. bei 135°, das Tetrabromid bei 174 bis 175°. Durch Reduktion der *p*-Methylendihydrobenzoesäure mit Natriumamalgam in der Kälte wurde Γ^a - Δ^2 -1,4-Äthylcyklopentencarbonsäure, Formel III., dargestellt. Es gelingt nicht, durch Anwendung von weniger Natriumamalgam die *p*-Methylendihydrobenzoesäure in ein nur um zwei Atome Wasserstoff reicheres Hydrierungsprod. überzuführen; vielmehr findet sich hierbei neben unveränderter Säure nur die Äthylcyklopentencarbonsäure im Reaktionsprodukt. Die Γ^a - Δ^2 -Säure wurde durch Destillation gereinigt; sie ist ein farbloses Öl vom K. 250—253° und bildet ein charakteristisches Calciumsalz mit vier u. ein Kupfersalz mit 2 Mol. Krystallwasser. Ihr Amid, $C_8H_9(C_2H_5)CONH_2$, bildet Tafeln vom F. 158°; beim Verseifen desselben mit alkoh. Kali entsteht nicht die zugehörige, sondern die Δ^1 -Äthylcyklopentencarbonsäure. Der Methylester der Γ^a - Δ^2 -Säure ist eine farblose Fl. vom K. 210—220°. Die Säure nimmt zwei Atome Brom unter Bildung eines gesättigten, nicht isolierbaren Körpers auf, wodurch die Existenz nur einer Doppelbindung in der Hydro-säure $C_8H_{11}O_2$ bewiesen ist. Die geometrisch isomere Γ^b - Δ^2 -1,4-Äthylcyklopentencarbonsäure läßt sich durch ihr bei 185° schm. Amid von der Γ^a -Säure unterscheiden. Die strukturisomere Δ^1 -1,4-Äthylcyklopentencarbonsäure, Formel IV., wurde durch Reduktion der *p*-Methylendihydrobenzoesäure mit Natriumamalgam in der Wärme, beim Behandeln der Δ^2 -Säure mit kaustischen Alkalien, sowie aus der Äthylcyklopentencarbonsäure durch Einführung eines Atoms Brom und Abspaltung von HBr erhalten. Die Δ^1 -Säure hat F. 47—50° und K. 254—260°; ihr Calciumsalz enthält 4 Mol. Krystallwasser; ihr Amid schm. bei 134—135°, und ihr Methylester bildet eine bei 210—220° siedende Fl.

Die perhydrierte 1,4-Äthylcyklopentencarbonsäure, Formel V., entsteht aus der Δ^2 -Äthylcyklopentencarbonsäure durch Reduktion mit Natriumamalgam in der Wärme unter Einleiten von CO_2 , durch Erhitzen von HJ auf 200°, sowie mit HBr in Eg. und Behandlung des Hydrobromids mit Zinkstaub u. Eg. Die Säure bildet ein farbloses Öl vom K. 245—248°, sie wird durch eine Spur von Permanganat rot gefärbt und entfärbt Bromlg. nicht. Ihr Calciumsalz krystallisiert aus einem Gemisch von 3 Tln. A. und 1 Tl. W. in farblosen Nadeln. Ihr Amid hat F. 195°; da die gesamte Säure in dieses Amid übergeführt werden konnte, ist deren Einheitlichkeit erwiesen. Der Methylester ist eine farblose, bei 200—202° siedende Fl. Durch Behandlung mit Brom u. Phosphor nach der VOLHARD'schen Methode wurde die Äthylcyklopentencarbonsäure in 1,4- α -Monobromäthylcyklopentencarbonsäure, F. 94°, verwandelt, welche beim Erhitzen mit Chinolin HBr abspalte und dabei in Δ^1 -Äthylcyklopentencarbonsäure übergeht.

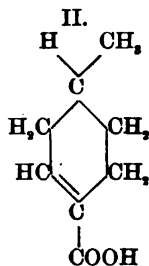
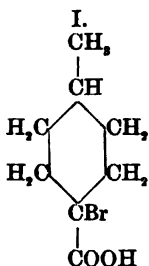
Durch Behandlung der p-Methylendihydrobenzoesäure mit einer bei 0° gesättigten Leg. von HBr in Eg. entsteht die Δ^1 -Dibromtetrahydro-p-toluylsäure, Formel VI., F. 153°. Dieses Dihydrobromid entfärbt Permanganatlg. und enthält somit eine Äthylenbindung; Brom addiert die Säure nicht. Durch Behandlung mit Zinkstaub und Eg. entsteht eine partiell hydrierte, halogenfreie Säure, die wahrscheinlich Δ^2 -Tetrahydro-p-toluylsäure ist, K. 243–245° hat und ein bei 117° schm. Amid bildet.



Diese Säure liefert bei weiterer Reduktion mit Natrium in amylalkoholischer Leg. die flüssige Γ^2 -Hexahydro-p-toluylsäure, Formel VII., die von der isomeren Äthylcyclopentancarbonsäure durch ihr bei 176–178° schm. Amid unterschieden ist. Die Säure ist identisch mit der flüssigen Modifikation der Hexahydro-p-toluylsäure, die bei Perhydrierung der p-Toluylsäure mit Natrium und Amylalkohol durch MARKOWNIKOFF erhalten wurde. (LIEBIG's Ann. 280. 96–159. 17/5. München. Lab. d. Akad. d. Wissenschaften.)

BODLÄNDER.

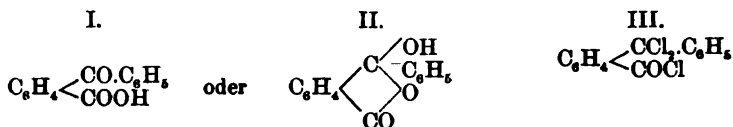
Alfred Einhorn und Richard Willstätter, Über einige Verbindungen der Reihe hydrierter p-Toluylsäuren. Diese Verbb. wurden für den Vergleich mit den isomeren Reduktionsprodd. der p-Methylendihydrobenzoesäure dargestellt. p-Toluylsäure liefs sich nicht durch Natriumamalgam, wohl aber durch Natrium in amylalkoh. Leg. hydrieren, wobei die feste, bei 110–111° schm. Hexahydro-p-toluylsäure



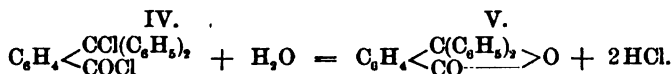
entstand. Dieselbe konnte nach der VOLHARD'schen Methode nicht bromiert werden, sondern nur nach v. BAEYER durch Erhitzung mit der berechneten Menge Brom und Fünffachchlorphosphor im Einschlußrohr auf 150°. Es entstand α -Monobromhexahydro-p-toluylsäure, Formel I., F. 71–72°, die gegen Permanganat in der Kälte beständig ist. Bei der Einw. der doppelten Menge Brom entsteht ein unreines Prod., welches durch Erhitzen mit Chinolin die nämliche Δ^1 -Tetrahydro-p-toluylsäure, Formel II., lieferte, wie das Monobromsubstitutionsprodukt. Diese Tetrahydrosäure krystallisiert in schönen, farb- und geruchlosen Nadeln und Blättern vom F. 132°; sie entfärbt Permanganat in Soda sofort und wird dadurch gänzlich zerstört. Ihr Amid schm. bei 148°. (LIEBIG's Ann. 280. 159–65. 14/7. München. Lab. d. Akad. d. Wissenschaften.)

BODLÄNDER.

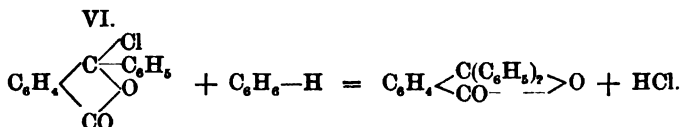
A. Haller und A. Guyot, Derivate der Benzoylbenzoesäure. Löst man Benzoylbenzoesäure in Benzol und setzt man der Lsg. Chloraluminium zu, so erhält man *Diphenylphthalid*. Eine dissymmetrische Formel für das Diphenylphthalid angenommen, kann man diese Rk. auf zweierlei Art erklären, je nachdem man der Benzoylbenzoesäure die Formel I. oder II. giebt:



In dem Falle I. bildete sich ein Trichlorderivat von der Form III., das in Gegenwart von Bzl. und Chloraluminium IV. geben würde, und dieses würde durch W. in V. zersetzt werden.

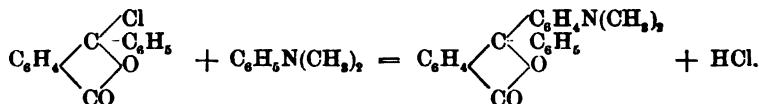


In dem Falle der Formel II. würde sich VI. bilden, aus dem Diphenylphthalid leicht durch die folgende Rk. entstehen würde:

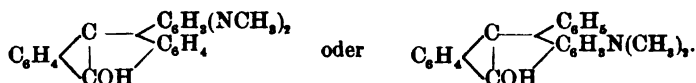


Vf. entscheiden sich mehr für die Formel II. der Benzoylbenzoesäure, die auch nach ihrer Meinung besser mit den folgenden Rkk. im Einklange steht.

Dimethylamidodiphenylphthalid. Zu einer Lsg. der Benzoylbenzoesäure in viel überschüssigem Dimethylanilin setzt man nach und nach die theoretische Menge Phosphortrichlorid, verdünnt mit Dimethylanilin, wobei man die Temperatur unter 50° hält. Man nimmt mit W. auf, macht alkal. und verjagt das überschüssige Dimethylanilin durch einen raschen Strom Wasserdampf. Es bleibt ein Öl, das nach längerer Zeit krystallinisch erstarrt, die Krystalle schm. bei 119°. Das Chlorhydrat, $\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{NO}_2\text{HCl}$ bildet weisse Schüppchen, die ihre HCl bei 100° verlieren und sich mit W. leicht zers. Die Bildung des Dimethylamidodiphenylphthalids erfolgt nach folgender Gleichung:



Dimethylamidotriphenylmethanorthocarbonsäure. Man erhält diese Verb. durch Reduktion des vorher beschriebenen Phthalids, sie bildet weisse Krystalle, die bei 190° schm. Formel $\text{C}_6\text{H}_5 < \begin{array}{l} \text{CH.C}_6\text{H}_5\text{N(CH}_3)_2 \\ \text{COOH} \end{array} \text{C}_6\text{H}_5$, *Dimethylamidophenylanthranol*:



Diese Verb. entsteht, wenn man die Dimethylamidotriphenylmethanorthocarbonsäure mit Schwefelsäure verreibt. (C. r. 119. 139—42. [9/7.*]) SACHSSE.

Michaelis, Über einige neue Thionylverbindungen. (Verh. d. Vers. deutsch. Nf. u. Ärzte 1893. II. 78. — C. 93. II. 814.) ARENDT.

F. Krafft u. R. E. Lyons, Über Diphenylselenid und einige Derivate desselben. Die Umwandlung von Diphenylsulfon in Diphenylselenid geht sehr einfach mit Erzielung einer Ausbeute von 87%, der theoretischen von statten, wenn man ersteres mit Selen in den der Gleichung:



entsprechenden Gewichtsverhältnissen während einiger Stunden so stark erhitzt, daß schweflige Säure entweicht, und dann langsam abdestilliert, so daß die Temperatur der Dämpfe des übergehenden Diphenylselenids nicht über 320° steigt.

Diphenyldiselenid, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Se}_2$, bildet sich beim Erhitzen von Phenylselenid mit 1 Atom Se. Dasselbe zerfällt analog wie das Diphenyldisulfid leicht wieder in Phenylselenid und Selen; es muß daher bei stark vermindertem Druck destilliert werden. Große, gelbe Nadeln, F. 63,5°; K₁₁. 202–203° (unter geringer Zers.).

Phenylselenhydrat, $\text{C}_6\text{H}_5\text{SeH}$. Phenylmerkaptan wird in ausgezeichnete Ausbeute erhalten, wenn man in die Lsg. des Disulfids in absol. A. etwa sechsmal soviel Natrium einträgt, als die Gleichung:



erfordert. Ebenso kann man auch das Diselenid nahezu glatt in das noch unbekannte Hydrat überführen. Farbloses, stark lichtbrechendes Öl. K. 183°. Der Geruch ist minder widerlich, als der des Sulfhydrates. D₄. 1,5057, D₁₆. 1,4865. Oxydiert sich an der Luft zu Selenid. Alkoh. Silber- und Bleisagg. liefern gelbrote, leicht zersetzliche Fällungen.

Dichlordiphenylselenid, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl})_2\text{Se}$. Erhitzt man Diphenylselenidchlorid, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SeCl}_2$, im Einschmelzrohr bis auf 180°, so spaltet sich HCl ab, und es bildet sich neben Phenylselenid obiges Dichlorderivat, welches aus verd. Alkohol in glänzenden Blättchen, F. 95–96°, krystallisiert. Auf analoge Weise wird das **Dibromdiphenylselenid**, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{Br})_2\text{Se}$, erhalten. Glänzende, hexagonale Blättchen aus Alkohol, F. 115,5°. — Die Resultate, welche CHABRIÉ (89. I. 286. 671) bei der Bearbeitung des Phenylselenids und seiner Derivate erhielt, weichen vollständig von den vorstehenden, sowie von den von KRAFFT und VORSTER mitgeteilten (94. I. 145) ab. Das von genanntem Autor beschriebene Phenylselenid, ein bernsteingelbes Öl, war ein noch unreines Präparat, sein Phenylselenhydrat, gelbe Krystalle, F. 60°, ist zweifellos als Diphenyldiselenid anzusehen, welches mit Phenylselenid und Selen verunreinigt war, seine Angaben über Diphenylselenin = Diphenylselenoxyd sind in allen Punkten zu berichtigen. Vff. haben sich davon überzeugt, daß die von CHABRIÉ benutzte Aluminiumchloridreaktion zur Gewinnung reiner Selenverb. ungeeignet ist.

β-Dinaphtylselenid, $(\text{C}_{10}\text{H}_7)_2\text{Se}$, entsteht aus β-Dinaphtylsulfon und Selen beim Erhitzen im luftverdünnten Raume. F. 138,5° (vorl. Best.). (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 1761–68. 9/7. [25/6.] Heidelberg. Lab. d. Prof. F. KRAFFT.) MEYER.

F. Krafft und R. E. Lyons, Über Diphenyrtellurid und ein Verfahren zur Darstellung von Sulfiden, Seleniden und Telluriden. Die Einw. von Tellurdichlorid auf Quecksilberdiphenyl lieferte nicht das erwartete **Diphenyrtellurid**, sondern verlief wesentlich im Sinne der Gleichung:



Dagegen läßt sich der Körper leicht gewinnen, wenn man Tellur selbst mit Quecksilberdiphenyl während einiger Stunden in den der Gleichung:



entsprechenden Gewichtsmengen im CO₂-gefüllten Rohr auf 220° erhitzt. Das bei 14 mm mehrfach rektifizierte Öl sd. bei gewöhnlichem Druck bei 312–320° unter

Zersetzung, indem Benzol und eine hellglänzende Krystallmasse entsteht. K_{10} , 174°, $K_{16.8}$, 182—183°. D_0 , 1,5741; $D_{15.7}$, 1,5558. Der Geruch des Tellurids ist nur schwach.

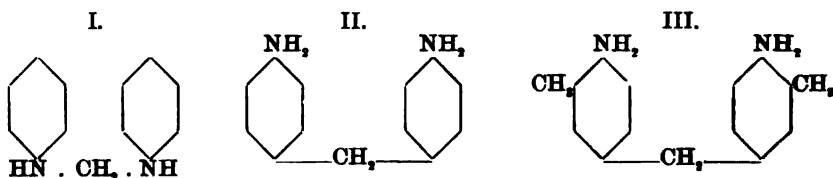
In äther. Lsg. bildet sich mit Brom das *Phenyltelluridbromid*, $(C_6H_5)_2TeBr$, kleine, gelbe, glänzende, prismatische Krystalle, ähnlich der analogen Selenverbindung. F. 203,5°. Beim Erwärmen mit Natronlauge geht das Bromid in das farblose *Phenyltelluroxyd*, $(C_6H_5)_2TeO$, über. F. 185° aus h. Xylol. Die zur Darst. des Tellurids befolgte Methode läßt sich mit Vorteil auch für die Gewinnung von Selen- und Schwefelverb. verwenden. So wurde *Diphenylselenid* aus Quecksilberdiphenyl und Selen (Ausbeute 85%), *Diphenylsulfid* aus Quecksilberdiphenyl und Schwefel durch Erhitzen bei 220—230° gewonnen.

Für die Vergleichung der physikalischen Eigenschaften der aromatischen Sulfide, Selenide und Telluride ist folgende Zusammenstellung von Interesse:

	Phenylsulfid (C_6H_5) ₂ S		Phenylselenid (C_6H_5) ₂ Se		Phenyltellurid (C_6H_5) ₂ Te
K. bei 16,5 mm	157°	Diff. 10	167°	Diff. 15	182—183°
K. bei 760 „	292°	Diff. 10	302°	Diff. 18	ca. 320°
Spez. Gew. D_0 .	1,1300	Diff. 0,2412	1,3712	Diff. 0,2029	1,5741
Spez. Gew. D_{15} .	1,1175	Diff. 0,2386	1,3561	Diff. 0,1997	1,5558

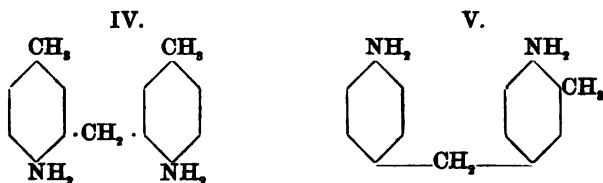
Die Siedepunkte u. die spezifischen Gewichte steigen also mit dem wechselnden Atomgewicht des Elementes der Schwefelgruppe ebenso, wie das in der Gruppe der Halogene der Fall ist, nur sind bei den aromatischen Halogenverb., welche nur ein Phenyl enthalten, die Differenzen etwa doppelt so groß. Die Ähnlichkeit zwischen Sulfiden und Seleniden zeigt sich auch bei den Disulfiden und Diseleniden, bei den Sulf- u. Selenhydraten, den Oxyden der S-, Se- u. Te-Phenylverb., sowie schließlic auch bei den komplizierteren, noch Halogen enthaltenden Verb. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 1768—73. 9/7. [25/6.] Heidelberg. Lab. d. Prof. F. KRAFFT.) MEYER.

C. Eberhardt u. Ad. Welter, *Über einige Kondensationsprodukte aromatischer Amine mit Formaldehyd in alkalischer Lösung*. Durch Einw. von 1 Mol. Formaldehyd auf 1 Mol. eines aromatischen Amins erhielt TOLLENS Anhydroformaldehydverb. Läßt man aber die Einw. in Ggw. von Ätzkali vor sich gehen, so reagieren 2 Mol. des Amins, mit dem Formaldehyd und es entstehen Verb. des Typus $R.NH.CH_2.NH.R$. So bildet Formaldehyd mit Anilin das *Methylendiphenylimid*, Formel I., F. 64—65°, K_{60} , 209—210°, welches große, vierseitige Tafeln bildet und beim Kochen mit A. in Anilin und Anhydroformaldehydanilin zerfällt. Aus diesem Diso-



cationsprodd. bildet es sich wieder beim Erwärmen mit A. Beim Erhitzen mit Anilinchlorhydrat und freiem Anilin lagert sich Methylendiphenylimid um unter Bildung des bei 88—89° schm. *Diamidodiphenylmethans*, Formel II. In analoger Weise giebt Formaldehyd mit o-Toluidin in Ggw. von Alkali das *Methylendi-o-tolylimid*, F. 52°, welches sich ebenfalls beim Erhitzen mit salzsaurem o-Toluidin in *Diamido-di-o-tolylmethan*, Formel III., umlagert, welches eine bei 196° schm. Acetylverb. und ein bei 278° sich zers. Chlorhydrat bildet. Am beständigsten von den analogen Verb.

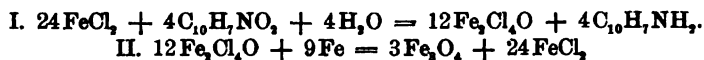
ist das bei 86° schm. *Methylendi-p-tolyldiimid*. Dasselbe erfährt gleichfalls bei Erhitzung mit freiem und salzsaurem p-Toluidin eine Umlagerung, indem sich das bei 92° schm. *Diamidoditolylmethan*, Formel IV., bildet. Erhitzt man 1 Mol. Methylendi-o-tolyldiimid mit 1 Mol. freiem u. 1 Mol. salzsaurem Anilin, so entsteht *Diamidophenyltolylmethan*, F. 129°, Formel V. — Diamidodi-o-tolylmethan giebt bei Erhitzung mit rauchender Schwefelsäure eine *Sulfosäure* $C_{15}H_{16}N_2(SO_3H)_2$, die mit



Spuren von salpetriger Säure einen blauen, unbeständigen Farbstoff giebt. Diamidodiphenylmethan lässt sich über die Diazoverb. in *Dioxydiphenylmethan*, $OH.C_6H_4.CH_2.C_6H_4.OH$, und Diamidodi-o-tolylmethan in das bei 126° schm. *p-Dioxydi-o-tolylmethan*, $OH.CH_2.C_6H_3.CH_2.C_6H_3.CH_2.OH$, umwandeln, deren Alkalisalze in W. ll. sind. — Durch Erhitzen von Methylendiphenyldiimid oder seinen Homologen mit Anilinchlorhydrat und Anilin oder deren Homologen in Ggw. von Reduktionsmitteln entstehen Fuchsin, von denen sich nach dieser Methode verschiedene Glieder darstellen lassen, bei denen die Änderung der Eigenschaften mit der Zus. sehr gut studiert werden kann. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 1804—15. 23/7. Crefeld. Lab. der Farbenfabrik KÜCHLER und BEFF.) BODLÄNDER.

C. Paal u. H. Senninger, *Über die Einwirkung von Ammoniak und primären Aminen auf o-Oxybenzylalkohol (Saligenin)*. Erhitzt man o-Oxybenzylalkohol mit gesättigtem, alkoholischem NH_3 auf 140—145°, so entsteht nicht, wie erwartet worden war, o-Oxybenzylamin, sondern o-Dioxybenzylamin, $\begin{matrix} HO.C_6H_4.CH : N \\ HO.C_6H_4.CH : N \end{matrix} > CHC_6H_4.OH$, identisch mit dem von FISCHER und EMMERICH dargestellten Produkte. Dasselbe hat F. 168°, sein Chlorhydrat F. 190°. Bei stärkerer Erhitzung von Saligenin mit alkoh. Ammoniak entsteht ein amorpher, in allen Lösungsmitteln unl. Körper der Zus. $C_{18}H_{18}O_5N$, welcher als *Saliretaxin* bezeichnet wird. — Primäre Amine reagieren mit o-Oxybenzylalkohol so, wie es vom Ammoniak fälschlich erwartet worden war, nämlich unter Bildung von substituierten o-Oxybenzylaminen. So entsteht beim Kochen von o-Oxybenzylalkohol mit Anilin o-Oxybenzylanilin, F. 108°, welches saure und basische Eigenschaften besitzt. Aus der Lsg. in Natronlauge scheidet sich das Salz $NaO.C_6H_4.CH_2.NH.C_6H_5$ ab. Das Nitrosamin, $HO.C_6H_4.CH_2.N < \begin{matrix} NO \\ C_6H_5 \end{matrix}$, ist ein dickes, rotgelbes Öl. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht das bei 96° schm. o-Acetoxybenzylanilin, $CH_3CO.O.C_6H_4.CH_2.NH.C_6H_5$. Das o-Oxybenzyl-p-toluidin hat F. 116°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 1799—1804. 23/7. Erlangen.) BODLÄNDER.

A. Wohl, *Notiz zum technischen Verfahren der Anilindarstellung*. (Vgl. S. 89.) WITT hat (87. 1216) den geringen Salzsäureverbrauch bei der Reduktion von Nitro-körpern durch Eisen durch die Gleichungen:



zu erklären gesucht. Gegen diese Deutung spricht aber der Umstand, daß auch Substanzen, die, wie $CaCl_2$, in keine höhere Oxydationsstufe übergehen können, die Übertragung des Sauerstoffes von dem Nitrokörper auf das Eisen vermitteln können, und ferner die Unmöglichkeit, durch Ferrosalze in saurer oder neutraler Lsg. Nitro-

körper zu Aminen zu reduzieren. Das unmittelbar reduzierende Agens ist weder naszierender Sauerstoff, noch Eisenchlorür, sondern das fein verteilte feuchte Eisen, welches direkt in Eisenhydroxyd übergeht. Das Auftreten von Eisenoxyduloxyd als Endprodukt bei dem technischen Reduktionsprozesse erklärt sich dadurch, daß Eisenhydroxyd bei Ggw. von Eisenchlorür durch metallisches Eisen nach der Gleichung:



in Eisenoxyduloxyd übergeführt wird. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 1815—18. 23.7. Berlin. II. Univ.-Lab.)

BODLÄNDER.

A. Deninger, *Über o-Oxydiphenylamin*. 50 g Anilin, 59 g Brenzkatechin, 25 g Chlorcalcium und wenig CO, werden 24 Stdn. auf 180° im Autoklaven erhitzt. Die so entstehende teerige Masse wird mit HCl ausgekocht und mit Hilfe von Tierkohle gereinigt. Man erhält so ein zersetzliches Chlorhydrat, aus welchem man leicht *o-Oxydiphenylamin*, $\text{HO.C}_6\text{H}_4.\text{NHC}_6\text{H}_5$, F. 68°, gewinnt. Nach der Methode von SCHOTTEN-BAUMANN benzooyliert, liefert diese Base ein Dibenzoylderivat, $\text{H}_2\text{C}_6\text{COO.C}_6\text{H}_4.\text{NH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CO.C}_6\text{H}_5$. (J. pr. Chem. 50. 89—90. 9/7. Dresden. Organ. chem. Lab. techn. Hochsch.)

FROMM.

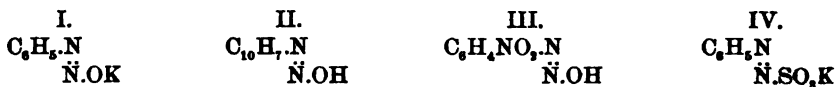
R. Walther, *Über synthetische Versuche mittels Natrium und Nitrilen*. 2 Mol. Benzonitril, 1 Mol. Anilin und 2 Mol. Natrium reagieren unter Bildung des bereits bekannten *Benzonylphenylamidins*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{NH})\text{HN.C}_6\text{H}_5$, F. 114°, welches nach Vf. ein kristallisierendes Diacetylderivat liefert. Wird statt Anilin Phenylhydrazin verwendet, so entsteht eine Verb. $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{N}_2$, F. 102°, welcher Vf. die Formel $\text{C}_6\text{H}_5\text{C} \begin{smallmatrix} \text{N} \\ \diagup \text{N.C}_6\text{H}_5 \end{smallmatrix}$ zuschreibt. (J. pr. Chem. 50. 91—92. 9/7. [Juni.] Dresden. Organ. chem. Lab. techn. Hochsch.)

FROMM.

R. Möhlau, *Über die Einführung der Phenylgruppe in cyclische Verbindungen mittels Diazobenzolchlorids*. (Verh. d. Vers. deutsch. Ntf. u. Ärzte 1893 II. 84. — C. 93. II. 801.)

ARENDT.

A. Hantzsch, *Über stereoisomere Diazoamidoverbindungen*. Neben den gewöhnlichen bekannten Diazoamidoverbb. hat der Vf. stereoisomere Verbb. dargestellt. Jene sind stabiler u. verhalten sich analog den bisher als Isodiazooverbb. bezeichneten Körpern, nämlich dem Antidiazoenzolkalium (I.), dem freien Antidiazonaphthalin (II.), dem p-Nitroantidiazoenzolhydrat (III.) und den gelben stabilen Alkalisalzen der Benzoldiazoessigsäure (IV.). Die bekannten Diazoamidoverbb. werden vom Vf. als



Antidiazoamidobenzole oder als Benzolantidiazoamide oder -anilide etc. bezeichnet, u.

es ist also die Formel des bekannten Diazoamidobenzols $\text{C}_6\text{H}_5.\text{N} \begin{smallmatrix} \text{N} \\ \diagup \text{N.NH.C}_6\text{H}_5 \end{smallmatrix}$ charakteristisch für die Antidiazooverbb. ist es, daß sie nicht direkt mit Phenolen Farbstoffe bilden und sich nicht unter Abstofung der beiden Diazostickstoffe intramole-



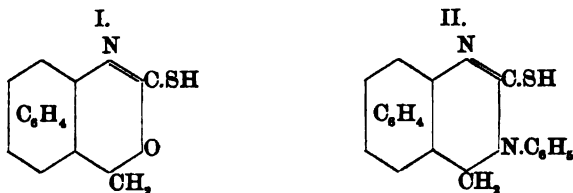
kular zersetzen. Die Syndiazoverbb. dagegen, zu denen die gewöhnlichen Diazoalze (V.) und das gewöhnliche Syndiazobenzolkalium (VI.) gehören, kuppeln direkt mit Phenolen und spalten molekularen Stickstoff ab. Zu ihnen sind die vom Vf. ent-

deckten stereoisomeren Diazoamidoverbb., z. B. das *Benzolsyndiazoanilid* (VII.) zu rechnen. Daß dieselben den bekannten Diazoamidoverbb. stereo- u. nicht struktur-isomer sind, geht namentlich aus ihrem den übrigen Syndiazoverbindungen analogen Verhalten hervor.

Die Darstellung des *Benzolsyndiazoanilids* gelingt am besten durch Eintragen eines Gemisches gleicher Moleküle Anilinchlorhydrat und Diazobenzolchlorid, wie es bei Zerlegung des bekannten Diazoamidobenzols durch HCl-Gas entsteht, in eine gesättigte kalte Sodalag. Es bildet sich ein lichtgelbes, in W. unl., in A. wl., in Ä. zl., in Bzl., Chlf. und Aceton ll., krystallinisches Pulver, welches bei 75° verpufft und sehr leicht unter Abspaltung von Stickstoff sich zersetzt. Aus *p*-Diazotoluolchlorid und Natriummethylat entsteht *p*-Toluolsyndiazoanilid, $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2$, das dem Benzol-

derivat ähnlich ist, aber sich schwieriger zersetzt u. bei 78° verpufft. Auch *p*-Brombenzolsyndiazoanilid wurde dargestellt. Während die gewöhnlichen Antidiazoa-
 midoverbb. beim Übergießen mit A. oder Aceton und einer möglichst wenig freies Alkali enthaltenden alkal. Leg. von β -Naphtol keine Spur von Farbstoff geben, tritt bei den Syndiazoamidoverbb. in wenigen Sekunden intensive Färbung ein. Durch Berührung mit alkal. Substanzen, z. B. mit alkoh. NH_3 , werden die Syndiazoamidoverbb. sehr leicht in Antidiazoverbb. übergeführt. Durch die stereochemische Auffassung der Diazoamidoverbb. wird auch die bisher nicht erklärte Tautomerie der Diazoamidoverbb., d. h. die Identität der aus Diazobenzol und Toluidin entstehenden Verb. mit den aus Diazotoluol und Anilin gebildeten eine Deutung finden können. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 1857—66. 23/7. Würzburg.) BODLÄNDER.

C. Paal und O. Commerell, *Über das Thiocumazon und seine Umwandlung in Thiochinazoline*. Das von PAAL und LAUDENHEIMER (92. II. 899) durch Erhitzung von o-Amidobenzylalkohol mit CS_2 in alkoh. Leg. dargestellte Thiocumazon (I.) wird in besserer Ausbeute erhalten, wenn man nach dem Abdestillieren des CS_2 ,

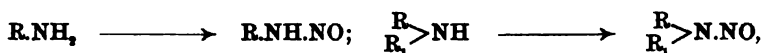


den Rückstand in Ä. l. u. mit alkoh. Kali versetzt, wobei sich Krystalle des schwer löslichen Kaliumsalzes von Thiocumazon ausscheiden. Das Thiocumazon wird durch Natrium in alkoh. Leg. in o-Toluidin übergeführt. Beim Kochen von Thiocumazon mit aromatischen Aminen wird der Sauerstoff durch den Rest N.R. ersetzt. Es entsteht z. B. beim Kochen von Thiocumazon mit Anilin das 3(n)-Phenyltetrahydro-2-thiochinazolin, Formel II., identisch mit dem von BUSCH (92. II. 720) dargestellten Prod. Daneben bilden sich amorphe Produkte. Es wurden ferner o- und p-Tolyltetrahydrothiochinazolin dargestellt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 1866—70. 23/7. Erlangen.) BODLÄNDER.

Eug. Bamberger, *Zur Kenntnis des Diazotierungsprozesses. X. Mitteilung: Über Diazoverbindungen*. Vers., bei denen Anilin nicht mit HNO_3 , sondern mit N_2O_5 behandelt wurde, zeigten, daß unter dem Ausschluss sekundärer Vorgänge Diazobenzolsäure als Nitrierungsprod. erhalten werden kann. Es lag daher die Vermutung nahe, daß auch die bei dem üblichen Nitrosierungsverfahren aus primären aromatischen Basen entstehenden Diazoverbb. nicht primärer, sondern sekundärer Natur sind. Wie HNO_3 zunächst Nitramine (Diazosäuren), so könnte HNO_2 zu-

nächst Nitrosamine (Isodiazokörper) erzeugen, und die Diazoverbb. wären dann als Umwandlungsprodukte primär erzeugter Isodiazoverbb. aufzufassen. Der Vers. mit Anilin, Toluidin, α - u. β -Naphthylamin, o-, m-, p-Nitranilin, p-Bromanilin, m-Nitro-p-toluidin (F. 114°), p-Nitro-o-toluidin (F. 107°), o-Nitro-p-toluidin (F. 77,5°), m-Nitro-o-toluidin (F. 127°) u. mit 1,4-Nitronaphthylamin ergab, daß HNO₃ die Basen direkt in Isodiazoverbb. überführt; gleichzeitig entstanden daneben auch die normalen Diazokörper. Die Umlagerungsfähigkeit der freien Isodiazoverbb. ist im allgemeinen um so geringer, je negativer die Natur der Base ist; so lagern sich z. B. die Nitrosamine des p-nitrierten und p-bromierten Anilins langsamer in die normalen Diazoverbb. um, als die beiden Isodiazonaphthaline oder gar Isodiazobenzol.

Der Prozeß der Einw. von HNO₃ auf aromatische Basen primärer u. sekundärer Natur verläuft zunächst unter Bildung der Nitrosamine:



und der Unterschied, den man beobachtet, ist das Resultat sekundär verlaufender Rkk. Als Beispiel wird im speziellen die Einw. von HNO₃ auf p-Nitranilin angeführt (auf 1 Mol. Base $\frac{1}{2}$ Mol. N₂O₅).

Eine Umlagerung der Isodiazoverbb. in Nitrosobasen nach dem gleichen Schema, nach dem die Nitramine in Nitrobasen übergehen durch Einleiten von trockenem HCl-Gas in die eisgekühlte Ätherlösung, wurde nicht wahrgenommen; es fand nur Umlagerung in den normalen Diazokörper statt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 1948 bis 1953. 23/7. [28/6.] Zürich. Chem.-analyt. Lab. des Polytechn.) PROSKAUER.

Ludwig Wolff, *Antwort an C. Stoehr* (94. I. 1024). Die von STOEHR angezweifelte Angaben des Vfs. über das Pyrazin, nämlich K. 115° u. F. 55°, werden durch GABRIEL u. PINKUS, welche das Pyrazin synthetisch aus Amidoaldehyd dargestellt haben, bestätigt. GABRIEL u. PINKUS beobachteten K. 115,5–116° u. F. 52–53°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 2018–19. 23/7. [Juni.] Jena.) FROMM.

C. Willgerodt, *Über die Wandelbarkeit von Jodosverbindungen bei gewöhnlicher Temperatur*. Durch etwa einjährige Aufbewahrung in geschlossenen oder offenen Gefäßen setzt sich Jodosbenzol in Jodbenzol u. Jodobenzol um; eine analoge Umwandlung erleidet m-Nitrojodosbenzol in m-Nitrojodbenzol u. m-Nitrojodobenzol. Auch o-Chlorjodosbenzol und p-Bromjodosbenzol lagern sich teilweise um. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 1826–27. 23/7. Freiburg i. Br.) BODLÄNDER.

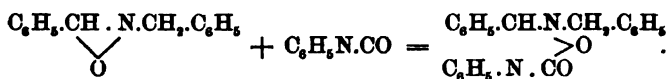
C. Willgerodt, *Über Jodoso- und Jodopseudocumol*. Leitet man in eine konz. gekühlte Chlf.-Lsg. des Jodpseudocumols, C₆H₄.(CH₃)¹.(CH₃)².(CH₃)³J⁴, Chlor ein, so scheidet sich aus der Lsg. eine gelbe, scheinbar amorphe M. aus, während das Filtrat gelbe Säulen liefert. Das aus Chlf.-Lsgg. dargestellte Pseudocumyljodidchlorid ist leicht zersetzlich (schon bei 40° C.), wogegen die Prismen beständig sind, welche man mittels Chlor aus einer Lsg. von Jodpseudocumol in Eg. gewinnt. Diese Krystalle schm. bei ca. 67–68° unter Zers. Beim Titrieren des aus Jodkaliumlsgg. durch dieses Jodidchlorid ausgeschiedenen Joda mittels Hyposulfit wurden statt 22,39%, nur 12,7 und 8,66% Jod gefunden, ein Beweis, daß die Verb. sich während des Titrierens zers. Beim Umkrystallisieren des aus Chlf. erhaltenen und an der Luft teigig gewordenen Jodidchlorids aus A. werden Nadeln, F. 155–160°, erhalten, über die Vf. berichten wird.

Beim Schütteln oder Verreiben des Jodidchlorids mit Laugen oder Alkalicarbonaten gewinnt man zunächst eine Gallerte, wenn man die M. mit Chlf. schüttelt. Diese liefert beim Trocknen ein hellgelbes, amorphes Pulver, das Jodopseudocumol, C₆H₄.(CH₃)¹.(CH₃)².(CH₃)³.(JO)⁴. Dasselbe ist unl. in Ä., Chlf., Bzl., W., wl. in A.; die

alkoh. Lsg. erstarrt zu einer Gallerte, aus der sich wieder die amorphe Verb. abscheidet. Beim Erhitzen treten Farbenveränderungen ein.

Das *Jodopseudocumol*, $C_6H_5(CH_3)^1.(CH_3)^2.(CH_3)^4.(JO_3)^6$, wird durch rasches Umsetzen des Jodidchlorids mit verd. Natronlauge dargestellt; die Verb. wird mit W. ausgezogen. Sie bildet weiße Nadeln, die sich bei 210° unter Verpuffung zers. Die Eisessigsig. erstarrt ebenfalls zu einer Gallerte, ebenso die h. alkoh. Lsg. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 1903—5. 23/7. [2/7.]) PROSKAUER.

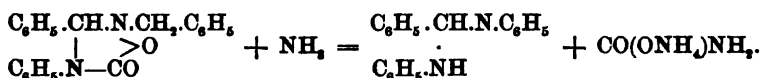
E. Beckmann, *Über die Reaktion zwischen N-Aldozimäthern u. Phenylisocyanat*. Um zu entscheiden, ob das früher in Gemeinschaft mit E. FELLRATH (91. I. 145) hergestellte Reaktionsprod. aus je 1 Mol. N-Benzylbenzaldoxim und Phenylisocyanat in der Weise entsteht, daß das N-Atom in die Benzylgruppe des Stickstoffäthers eingreift oder sich mit dem Aldehydkohlenstoff vereinigt — in beiden Fällen würde die nämliche Verb. entstehen —, wurden Stickstoffäther in Unters. gezogen, welche einen substituierten Aldehydest, bez. ein substituiertes Benzyl enthalten. Dabei hat sich ergeben, daß Phenylisocyanat mit seinem N-Atom stets an das typische Aldehydkohlenstoffatom tritt, und somit die Rk. wie folgt verläuft:



Untersucht wurden auf diese Rk. hin: *N-Benzylaminaldoxim* (F. 128°), *N-Anisaldoxim* (F. 125°), *N-Benzylcuminaldoxim* (F. 139°), *N-Cumylbenzaldoxim* (F. 139°). Alle addieren ein Mol. Phenylisocyanat und führen mittels Natriumalkoholat unter Verlust von CO_2 zu Amidinen von der Zus. $\begin{array}{c} X.C.NH.CH_2.Y \\ \diagdown \quad \diagup \\ C_6H_5.N \end{array}$. Ist diese Auffassung

richtig, so muß auch das von WOHL und BAMBERGER (S. 24. 89) dargestellte Kondensationsprodukt zwischen Benzaldehyd und β -Phenylhydroxylamin ebenfalls im stande sein, Phenylisocyanat anzulagern.

Wenn die Stickstoffäther, welche ein Benzyl, bzw. ein substituiertes Benzyl enthalten, durch folgeweise Behandlung mit alkohol. Ammon u. Phenylhydrazin 2 Mol. Hydrazon liefern, so erscheint dies auch nach den neueren Formeln erklärlich:



Durch besondere Verss. wurde nachgewiesen, daß auch β -Benzylhydroxylamin, welches für sich auf Phenylhydrazin in der Kälte nicht reagiert, nach dem Erhitzen mit alkohol. NH_3 -Lösung sofort mit dem genannten Agens Hydrazon bildet. Ausführliche Mitteilungen werden erfolgen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 1957—59. 23/7. [10/7.] Lab. angew. Chem. Erlangen.) PROSKAUER.

C. Liebermann, *Alloximmsäure*. Die Säure wurde aus den Abfallsäuren aus der technischen Spaltung der Cocaïnebenalkaloide dargestellt: *Alloximmsäureesterdibromid* und *Alloximmsäuredibromid*. Die Addition von Brom zum Alloximmsäuremethylester war schon früher, indes mit geringer Ausbeute gelungen. Vf. hat jetzt die Darstellungsmethode und mit ihr die Ausbeute verbessert. Die Analyse führte zu der Formel $C_6H_7(CH_2)Br_2O_3$. An Alloximmsäure selbst Br zu addieren, war früher nicht gelungen, da sich fast alles in Zimmtsäuredibromid umgewandelt hatte. Nach dem modifizierten Verf., das bei dem Ester Erfolg gehabt hatte, gelang auch hier die direkte Darst. des *Alloximmsäuredibromids*, $C_6H_7O_3Br_2$. Mit denselben Vorsichtsmaßregeln, wie das Dibromid, läßt sich auch das *Alloximmsäuredichlorid*, $C_6H_7O_3Cl_2$, darstellen. Das *Bromstyrol* aus *Alloximmsäuredibromid*, C_6H_7Br , ist identisch mit dem Bromstyrol aus Zimmtsäuredibromid.

Der Theorie nach muß das Allozimmtsäuredibromid in optisch-aktive Isomere spaltbar sein, da seine beiden asymmetrischen C-Atome ungleichwertig sind. Mit Cinchonidin konnte das Dibromid in eine rechts- und linksdrehende Modifikation zerlegt werden, wenn auch das ganze Verfahren so schwierig war, daß nicht sicher angegeben werden kann, ob die Höchstpolarisation der getrennten Produkte bereits erreicht war. *Allozimmtsäureanhydrid*, $(C_9H_7O)_2O$. Man kocht Allozimmtsäure mit Essigsäureanhydrid auf dem Sandbade und verjagt dann das überschüssige Essigsäureanhydrid bei einer 100° nicht übersteigenden Temperatur. Das in Ä. gelöste Allozimmtsäureanhydrid bleibt als ein in der Kälte nicht erstarrendes Öl zurück. *Allocinnamyleocain*, $C_9H_{11}(C_9H_7O)(CH_2)NO_2$. Man stellt zuerst durch Einw. von Allozimmtsäureanhydrid auf Ecgonin Allocinnamylecgonin dar und behandelt dessen methylalkoholische Lsg. mit Salzsäure. Die Base wurde nur als Öl erhalten. Vf. bringt zum Schlusse ausführliche Mitteilungen über die Krystallform von Allozimmtsäure. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 2037—51. 23/7. [9/7*].) SACHSSE.

W. Wislicenus, *Zur Kenntnis des Diketohydrindens*. (Verh. d. Vers. deutsch. Ntf. u. Ärzte 1893. II. 90—91. — C. 94. I. 36.) ARENDT.

J. Bredt, *Die Konstitution des Camphers und seiner Oxydationsprodukte*. (Verh. d. Vers. deutsch. Ntf. u. Ärzte; 1893. II. 92—96. — C. 94. I. 324.) ARENDT.

Ossian Aschan, *Über die isomeren Camphersäuren*. Von den 13 bisher beschriebenen Modifikationen der Camphersäure existieren in der That nur sechs; nämlich vier optisch aktive: *d-Camphersäure*, *l-Camphersäure*, *l-Isocamphersäure* und *d-Isocamphersäure* u. die zwei optisch inaktiven, durch Racemation entstehenden: *i-Camphersäure* und *i-Isocamphersäure*. Die aktiven Säuren der Camphersäurereihe schmelzen bei 187°, die zugehörige i-Säure bei 202—203°, diese Säuren sind leicht anhydrierbar und daher der maleinoiden oder cis-Form zuzurechnen. Die aktiven Isocamphersäuren schm. bei 171—172°, die i-Isocamphersäure bei 191°; diese Säuren bilden keine Anhydride u. gehören zur fumaroiden oder cis-trans-Form. Gemenge entgegengesetzt drehender Säuren der Camphersäure- u. Isocamphersäurereihen bilden keine racemische Form u. sind durch kaltes Acetylchlorid, welches einen Teil anhydriert, den anderen aber nicht, zu trennen. Einige der durch Vf. gestrichenen Säuren sind solche Gemenge. Diese Gemenge entstehen leicht, da bei den Umlagerungen der verschiedenen Camphersäuren cis-Säuren stets in die entgegengesetzt drehenden cis-trans-Säuren u. umgekehrt übergehen, niemals aber die Säure einer Reihe in das optisch Isomere derselben Reihe. Vf. verwendet als Umlagerungsfl. auf 1 Tl. Säure 3 Tle. Eg. und 3 Tle. konz. HCl u. erhitzt 4—5 Stunden auf 170—180°. Durch trockenes Erhitzen geht l-Isosäure in das Anhydrid der d-Camphersäure, d-Isosäure in das Anhydrid der l-Camphersäure und i-Isosäure in das Anhydrid der i-Camphersäure über. Diese Rk. führt von den Camphersäuren nicht zu den Isosäuren. Auch durch Brom finden solche Umlagerungen statt. Aus diesem Verhalten zieht Vf. den Schluss, daß die Camphersäure zwei asymmetrische Kohlenstoffatome enthält. Da eines- teils diese zwei Atome im Ringe fixiert sind, u. andererseits durch die Anwesenheit der Carboxyle die Anhydrierbarkeit der einen Reihe zu beobachten ist, ist es möglich, die Lage der einzelnen Gruppen zu bestimmen. Die Anhydride der d- u. l-Camphersäuren sind in Ohlf.-Lsg. bei 20° inaktiv, zeigen aber in Bzl.-Lsg. bei 20° deutliche Drehung. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 2001—12. 23/7. [12/7].) FROMM.

O. Manasse und H. Rupe, *Über die Oxydation des Menthons*. Ebenso wie das Pulegon und das Menthol giebt auch Menthon bei der Oxydation durch 4%ige Permanganatlsg. *β-Methyladipinsäure*, F. 88,5—89°, K_{16} . 211—213°. Bei der Behandlung mit Acetylchlorid geht *β-Methyladipinsäure* in ihr *Anhydrid* über, ein wasserhelles Öl, das schon bei längerem Stehen an der Luft sich in *β-Methyladipinsäure* zurück-

verwandelt. Adipinsäure läßt sich nicht in ein Anhydrid verwandeln, und es spricht dies für die Ansicht, daß durch den Eintritt von Alkyl in Dicarbonsäuren die Carboxylgruppen einander genähert werden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 1818—22. 23/7. München. Lab. d. Akademie.)

BODLÄNDER.

O. Doebner, *Über die Synthese der α -Alkyl- β -naphthocinchoninsäuren, eine spezifische Reaktion auf Aldehyde* (94. I. 589). Vf. verfolgt die in der ersten Mitteilung beschriebene Reaktion an mehreren Aldehyden. Bei Verwendung von Brenztraubensäure allein neben β -Naphthylamin entsteht durch die Zersetzung der Brenztraubensäure zu Acetaldehyd α -Methyl- β -naphthocinchoninsäure, F. 310°, welche in β -Naphthochinaldin, F. 82°, verwandelt wird. Aus Propylaldehyd entsteht die entsprechende α -Äthylsäure, F. 283°, und aus dieser α -Äthyl- β -naphthochinolin, F. 63°. Analog entstehen bei Verwendung der entsprechenden Aldehyde die α -Isopropylsäure, F. 266°, und das α -Isopropyl-naphthochinolin, F. 77°, die α -Isobutylsäure, F. 251°, u. das zugehörige Chinolin, F. 55°, die α -Hexylsäure, F. 291°, und das zugehörige Chinolin, F. 83°, die α -Allylsäure, F. 289°, und das α -Allyl- β -naphthochinolin, F. 78°, die α -Crotonylsäure, F. 226°, deren Chinolin ölig ist. Die letzteren zwei Verbb. werden sowohl mit synthetischem, als auch mit aus Guajakharz destilliertem Tiglin-aldehyd dargestellt, wodurch die Identität beider Produkte neuerdings erwiesen ist. Mit Hilfe der Citronellal- β -naphthocinchoninsäure, F. 225°, und des Citronellalnaphthochinolin, F. 53°, wird das Vorkommen von Citronellal im Citronellaöl u. im Citronenöl nachgewiesen. Neben diesen Prodd. wird aus Citronenöl die entsprechende Citralsäure, F. 197°, und deren Naphthochinolin als Öl gewonnen. Ebenso wie die Zuckerarten reagiert auch die Glycerose nicht mit Naphthylamin und Brenztraubensäure. Das Aldol dagegen, welches die Hydroxylgruppe nicht in α -Stellung enthält, bildet α -Oxypropyl- β -naphthocinchoninsäure, F. 234°, aus welcher ein öliges Chinolin entsteht. Mit Furfurol entsteht eine Furfurylnaphthocinchoninsäure, F. 275°, das entsprechende Chinolin schm. bei 94°. — Die Säure aus Salicylaldehyd schm. bei 226°, das Chinolin bei 217°, die Säure aus Anisaldehyd bei 283°, das Chinolin bei 184°, die Säure aus Vanillin bei 288°, die Säure aus Piperonal bei 292°, die Chinolinbase bei 178°, die Säure aus Cuminol bei 255°, die zugehörige Base bei 150°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 2020—30. 23/7. [28/6.] Halle. Chem. Univ.-Lab.)

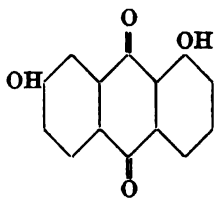
FROMM.

Heinrich Offermann, *Zur Geschichte des Anthracens*. Für vier von den neun vorhandenen und zehn möglichen Dioxyanthrachinonen sind die Konstitutionsformeln noch nicht mit Sicherheit festgestellt, nämlich m-Benzdioxyanthrachinon ($\beta_1\beta_2$ oder $\beta_1\alpha_4$), Anthraflavinsäure ($\beta_1\beta_2$ oder $\beta_1\alpha_4$), Chrysazin ($\alpha_1\beta_2$ oder $\alpha_1\alpha_4$) und Isoanthraflavinsäure ($\alpha_1\alpha_4$ oder $\beta_1\beta_2$). Von den Trioxyanthrachinonen ist die Existenz des m-Benztrioxyanthrachinons von DEHNST angezweifelt worden, die Struktur des Flavopurpurins u. des Anthrapurpurins ist noch nicht festgestellt, u. für das Oxychrysazin sind zwei Formeln, $\alpha_1\beta_1\beta_2$ u. $\alpha_1\alpha_2\alpha_4$, aufgestellt worden. Der Vf. beschäftigte sich zunächst mit der Darst. des m-Benzdioxyanthrachinons, des Anthrarufins und der Anthraflavinsäure. Um m-Oxybenzoessäure in einfacher Weise u. fast der theoretischen Menge zu erhalten, wurde Benzoessäure durch Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure auf 210° in m-Benzoesulfosäure verwandelt, und deren Natriumsalz wurde mit Ätznatron geschmolzen. Die bei 200,8° schm. reine m-Oxybenzoessäure wurde mit der fünffachen Menge 10% Wasser enthaltender H_2SO_4 vier Stunden auf 210° erhitzt. Aus dem Reaktionsprod. von 100 g m-Oxybenzoessäure wurden isoliert 43,4 g Anthraflavinsäure, 4,6 g m-Benzdioxyanthrachinon, 2,0 g Anthrarufin, 26,3 g einer in W. l. Sulfosäure eines hydroxylierten Anthrachinons u. 18 g eines schwefelfreien, in Säure unl., in Natronlauge l. Körpers. Wurde dagegen m-Oxybenzoessäure mit wasserfreier H_2SO_4 auf 190° erhitzt, so entstand eine α -Anthraflavinsulfosäure, die bei

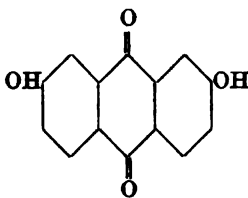
der Kalischmelze Flavopurpurin giebt und bei Erhitzung mit HCl und verd. H₂SO₄ auf 250° zu m-Oxybenzoesäure hydrolysiert wird.

Beim Schmelzen der auf dem angegebenen Wege erhaltenen Anthraflavinsäure mit Kali entstand *Flavopurpurin*, aber es bildeten sich keine Spaltungsprodd. Bei der Kalinatronschmelze von m-Benzdioxyanthrachinon entstand bei einer Temperatur von 190° das über 330° schm. *Anthrapurpurin*, dessen Acetylverb. F. 220° besitzt. Wurde dagegen die Kalinatronschmelze des m-Benzdioxyanthrachinons auf 290 bis 300° erhitzt, so entsteht das von DEHNST beschriebene *m-Benatrioxyanthrachinon*, welches in roten Nadeln krystallisiert und eine bei 205° schm. Acetylverb. bildet. Spaltungsprodd. des m-Benzdioxyanthrachinons wurden in der Schmelze nicht aufgefunden. Um zu solchen Prodd. zu gelangen, wurden die α- und β-Anthrachinondisulfosäuren der Kalischmelze unterworfen. Hierbei ging die α-Anthrachinondisulfosäure zunächst in *Anthraflavinsäure* über, und bei weiterer Erhitzung bildeten sich *m-Oxybenzoesäure*, *p-Oxybenzoesäure*, *Protokatechusäure* und eine wahrscheinlich als *1,2,3-Dioxybenzoesäure* anzusprechende Säure. Die Kalischmelze der β-Anthrachinondisulfosäure lieferte bei 220° *Anthrapurpurin*, bei höherer Temperatur *m-Benatrioxyanthrachinon*, in welches auch das Anthrapurpurin bei höherer Erhitzung in der Kalischmelze übergeht. Als Spaltungsprodukte finden sich in der Kalischmelze nur m-Oxybenzoesäure und Protokatechusäure.

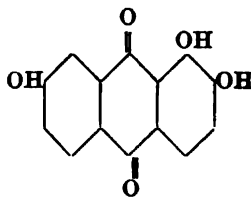
Aus diesen Unterss. zieht der Vf. den Schlufs, dafs die folgenden Strukturformeln den besprochenen Di- und Trioxyanthrachinonen zukommen:



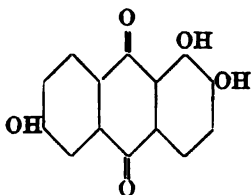
m-Benzdioxyanthrachinon



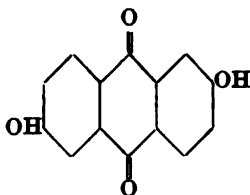
Isoanthraflavinsäure



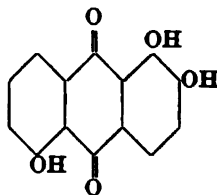
Anthrapurpurin



Flavopurpurin



Anthraflavinsäure

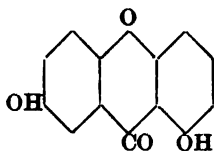


Oxychrysazin

(LIEBIG's Ann. 280. 1—33. 21/4.)

BODLÄNDER.

St. v. Kostanecki, *Die Konstitution des Euxanthons*. Vf. hat vor einigen Jahren (92. I. 299) gezeigt, dafs für das Euxanthon ausser der Formel GRAEBER's auch die nebenstehende möglich ist. Bei der Unters. der Oxyxanthone hat sich nun eine

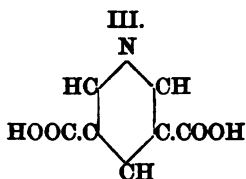
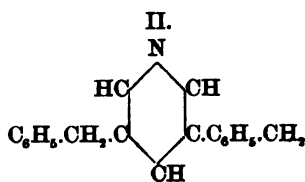
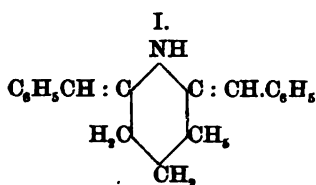


Reihe von Thatsachen ergeben, die sich viel besser mit der neuen Formel des Euxanthons in Einklang bringen lassen. Zunächst wurde festgestellt, dafs bei der Paarung der Salicylsäure mit Resorcin bei Ggw. von Essigsäureanhydrid der Salicylsäurerest mit Vorliebe zwischen die beiden Hydroxyle in das Resorcinmolekül eingreift, so dafs unter allen Bedingungen das 1-Oxyxanthon als Hauptprod. auftritt, während das 3-Oxyxanthon in verhältnis-

mäßig sehr geringer Ausbeute entsteht. Ganz ähnlich verhalten sich die homologen Salicylsäuren, die Kresotinsäuren, die bei der Paarung mit Resorcin vorzugeweise Methyl-1-oxyxanthon liefern, während die Ausbeute an Methyl-3-oxyxanthon sehr gering ist. Auch die Homologen des Resorcins, Orcin und Kresorcin, geben mit der Salicylsäure als Hauptprodd. Methyl-1-oxyxanthone. Die drei Kresotinsäuren geben mit dem Orcin Dimethyl-1-oxyxanthone in weitaus überwiegender Menge.

Wenn nun alle die obigen Salicylsäuren bei der Xanthonkondensation zwischen die beiden Hydroxylgruppen des Resorcins eingreifen, so lag auch die Vermutung nahe, daß die Oxy-salicylsäuren sich ganz ähnlich verhalten würden, u. daß dies in der That zutrifft, ließ sich bei demjenigen Isoeuxanthon, das durch Zusammentreten der β -Resorcylsäure mit Resorcin entsteht, beweisen. Durch die Ermittlung der Konstitution für dieses Isoeuxanthon erhält aber die für das Euxanthon angenommene Formel eine gewichtige Stütze, denn es ist unwahrscheinlich, daß sich die Hydrochinoncarbonsäure bei der Paarung mit Resorcin anders verhalten sollte, als die β -Resorcylsäure und die verschiedenen nach dieser Richtung untersuchten Salicylsäuren. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 1989—93. 23/7. [9/7.*] Bern.) SACHSSE.

L. Rügheimer, *Synthese von Pyridinderivaten aus Aldehyden und Benzoylpiperidin*. Beim Erwärmen von Benzoylpiperidin mit Benzaldehyd (und anderen aromatischen Aldehyden) entsteht nicht, wie erwartet werden konnte, ein Körper der Konstitution I., sondern eine um zwei Wasserstoffatome ärmere Verb. von der Konstitution II., die wegen ihrer Unfähigkeit, mit Essigsäureanhydrid oder mit Benzoyl-



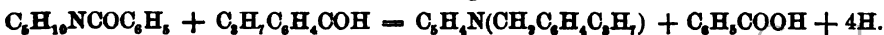
chlorid zu reagieren, tertiären Stickstoff enthalten muß, wegen ihrer Beständigkeit und mangelnden Additionsfähigkeit für HCl keine Benzenylgruppen enthalten kann, und die Benzylgruppen in $\beta\beta$ -Stellung enthalten muß, weil durch Oxydation aus ihr Dinikotinsäure der Struktur III. entsteht. Der Wasserstoff, der bei der Bildung dieses Körpers abgespalten wird, dient dazu, einen Teil des Aldehyds in den entsprechenden KW-stoff überzuführen nach der Gleichung:



Dies wurde durch die Isolierung von Cymol bei der Einw. von Cuminaldehyd auf Benzoylpiperidin nachgewiesen. Als Nebenprodd. entstehen tri- u. monosubstituierte Pyridine, z. B. Tribenzylpyridin, nach der Gleichung:



und Monocuminyipyridin nach der Gleichung:



Das durch Erwärmen von Benzaldehyd mit Benzoylpyridin auf 240–250° in geschlossenen Röhren entstehende $\beta\beta$ -Dibenzylpyridin, $C_6H_5N(CH_2.C_6H_5)_2$, bildet farblose Tafeln vom F. 89° und destilliert oberhalb 300°; es ist eine sehr beständige, schwache Base, deren Verbb. mit je 1 Mol. HCl, HBr, HNO₃, Jodmethyl und Jodäthyl analysiert wurden. Das *Tribenzylpyridin*, welches als Nebenprod. entsteht (s. o.), hat F. 278–280°. Bei der Oxydation des Dibenzylpyridins durch Kaliumdichromat entsteht *Dibenzoylpyridin*, $C_6H_5.CO.C_6H_5.N.CO.C_6H_5$, ein schwach basischer Körper vom F. 123°, der mit Hydroxylamin ein Oxim u. mit Platinchlorid ein Platindoppelsalz bildet. Bei stärkerer Einwirkung von Chromsäure auf Dibenzylpyridin entsteht *Benzoylpyridincarbonssäure*, $C_6H_5.CO.C_6H_5.N.COOH$, F. 199–201°, von der ein Silber- und ein Kupfersalz dargestellt wurden. Eine Dicarbonsäure konnte hierbei nur in geringer Menge gewonnen werden; es wurden in die Benzolkerne Amidogruppen eingeführt, um sie leichter der Oxydation zugänglich zu machen. Zu diesem Zwecke wurde zunächst Dibenzylpyridin in *p*-Dinitro- $\beta\beta$ -dibenzylpyridin, $NO_2.C_6H_4.CH_2.C_6H_5N.CH_2.C_6H_5.NO_2$, verwandelt, welches bei 144–146° schm., und aus welchem durch Oxydation mit Chromsäure *p*-Nitrobenzoesäure gewonnen wurde. Das Dinitrodibenzylpyridin bildet mit starken Säuren, z. B. mit HNO₃, HCl, Platinchlorwasserstoffsäure und Pikrinsäure, Salze und mit Methyljodid und Äthyljodid Verbb. vom F. 190–193° und 167–173°. Durch Reduktion mit Zinnchlorür entsteht aus dem Dinitrodibenzylpyridin das *p*-Diamido- $\beta\beta$ -dibenzylpyridin, eine farblose Base vom F. 155–157°, deren Chlorhydrat die Formel $C_{19}H_{19}N_2(HCl)_2$ besitzt. Bei der Oxydation der Base durch Kaliumpermanganat entsteht $\beta\beta$ -Pyridindicarbonssäure, identisch mit der von WEBER (87. 1199) und DÜRKOFF u. GÖTTSCHE (90. I. 1001) untersuchten *Dimikotinsäure*.

Beim Erhitzen von Cuminaldehyd mit Benzoylpiperidin entsteht als Hauptprod. $\beta\beta$ -Dicuminyipyridin, $(C_6H_5.C_6H_4.CH_3)_2C_6H_5N$, F. 76–77°, von dem das Chlorhydrat, Pikrat, Platin-, Gold-, Quecksilber- u. Kadmiumchloriddoppelsalz, sowie das Kupferacetatdoppelsalz und die Verbb. mit Jodmethyl, F. 173–174°, Jodäthyl, F. 168 bis 169°, Chlormethyl und das Platindoppelsalz des letzteren, $(C_6H_5)_2N.CH_2Cl$, $PtCl_4$, dargestellt wurden. Durch Chromsäure in saurer Lag. wird das Dicuminyipyridin zu $\beta\beta$ -Dibenzoylpyridindi-*p*-carbonsäure, $HOOC.C_6H_4.CO.C_6H_5.N.CO.C_6H_5.COOH$, oxydiert, die bei 308° unter Zers. und teilweiser Sublimation schmilzt und ein mit einem Molekül W. krystallisierendes wl. Calciumsalz, sowie unl. wasserfreie Kupfer- und Silbersalze bildet. Durch trockene Destillation des Silbersalzes entsteht $\beta\beta$ -Dibenzoylpyridin, welches mit dem durch Oxydation des $\beta\beta$ -Dibenzylpyridins erhaltenen identisch ist. Unter den Nebenprodd. der Einw. von Cuminaldehyd auf Benzoylpiperidin wurden *Tricuminyipyridin*, $C_6H_5N(CH_2.C_6H_4.CH_3)_3$, F. 299–302°, *Monoicuminyipyridin*, $C_6H_5N(CH_2.C_6H_4.CH_3)_2$, und Cymol isoliert; außerdem bilden sich sehr kleine Mengen hochsiedender, nicht basischer Körper.

In gleicher Weise wie Benzaldehyd und Cuminaldehyd reagieren auch die drei isomeren Aldehyde der Toluylsäuren mit Benzoylpiperidin. Aus *p*-Toluylaldehyd entsteht hierbei $\beta\beta$ -Di-*p*-xylylpyridin, Blätter vom F. 108,5°, eine schwache Base, deren Salze durch W. zers. werden; das Chlorhydrat bildet Nadelchen vom F. 180 bis 182°, das wasserfreie Platindoppelsalz Nadeln vom F. 252–255°, das Pikrat Nadeln vom F. 156–158°, das Jodmethylat Prismen vom F. 137° u. das Jodäthylat Prismen vom F. 148–150°. Aus *m*-Toluylaldehyd und Benzoylpiperidin entsteht $\beta\beta$ -Di-*m*-xylylpyridin, $CH_3.C_6H_4.CH_2.C_6H_5N.CH_2.C_6H_4.CH_3$, Blätter und Nadeln vom F. 65–66,5°. Das Chlorhydrat bildet Nadelchen vom F. 165–166°, das mit 2 1/2 Mol. W. krystallisierende Chloroplatinat Nadeln, die nach Entfernung des W. bei 185 bis 186° schm., das Pikrat Nadeln vom F. 116–117°, das Jodmethylat Nadeln vom F. 105–107°, das Jodäthylat Nadeln vom F. 109–109,5°. Das aus *o*-Toluylaldehyd entstandene $\beta\beta$ -Di-*o*-xylylpyridin krystallisiert in Nadeln vom F. 40,5°, sein Chlor-

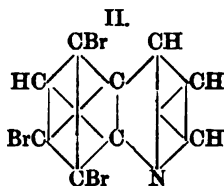
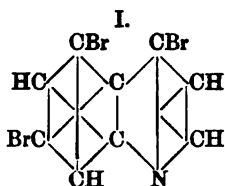
hydrat in Nadeln und Blättern vom F. 191—194°, sein wasserfreies Chloroplatinat in Blättchen vom F. 171—174°, sein Pikrat in Tafeln vom F. 182—183°, sein Jodmethylat in Prismen vom F. 152—153°, sein Jodäthylat in Nadeln u. Prismen vom F. 148—149°. Einfache Gesetzmäßigkeiten in den FF. der drei Reihen isomerer Verbb. lassen sich nicht erkennen. (LIEBIG's Ann. **280**. 36—88. 14/4. Kiel. Lab. der Univ.)

BODLÄNDER.

I. Ephraim, *Zur Kenntnis des Chinolins und Kyanidins*. (Verh. der Vers. deutsch. Ntf. u. Ärzte 1893. II. 88—90. — C. **93**. II. 815.)

ARENDT.

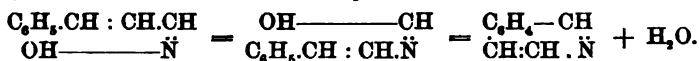
Ad. Claus und Alf. Ammelburg (142), *m-ana-Dibromchinolin*. *m-ana-Dibromchinolin* schm. ganz rein bei 112°. Sein Jodmethylat tritt in zwei Modifikationen auf, einer hellgelben, welche bei raschem Abkühlen einer heißen wss. Lsg. sich ausscheidet, und einer blutroten, F. 287°, in welche die hellgelbe übergeht. Sein Chloromethylat schm. bei 236° u. dessen Platinchloriddoppelsalz bei 249°, sein Hydrobromat bei 288°. Das Hydrobromat giebt mit Brom ein Dibromid, F. 215°, welches bei kurzem Erhitzen auf 180—200° in das Dibromchinolin zurückverwandelt wird, bei längerem Erhitzen auf 200° bei Ggw. von Brom in *m-ana-γ-Tribromchinolin*, F. 125 bis 126° (I.), neben höher bromierten Produkten, F. 148°, übergeführt wird. Dieses Tribromchinolin liefert ein Nitroprod., F. 198°. — *o-Nitro-m-ana-Dibromchinolin*, F. 198°, entsteht durch Nitrierung von *m-ana-Dibromchinolin*, vereinigt sich nicht mit Jodmethyl, liefert ein Chloroplatinat, F. 291°, und wird durch Zinnchlorür und HCl in *o-Amido-m-ana-dibromchinolin*, F. 127°, übergeführt. Das Amidodibromchinolin liefert ein Chlorhydrat, F. 191°, und ein Chloroplatinat, welches sich bei 250° zers. Durch Diazotierung bei Ggw. von Kupferbromür wird die Amidoverb. in *o-m-ana-Tribromchinolin* (II.), F. 141°, übergeführt. Dieses Tribromchinolin addiert



nicht Jodmethyl, wird auch durch das Nitrierungsgemisch auf dem Wasserbade nicht nitriert. Sein Chloroplatinat schm. unter Zers. bei 280°. (J. pr. Chem. **50**. 29—37. 9/7. [Mai.] Freiburg i. Br. Univ.-Lab.)

FROMM.

Eug. Bamberger und Carl Goldschmidt, *Über eine eigentümliche Synthese des Isochinolins*. BAMBERGER hat gezeigt, daß die Formazylverbb. durch konz. Mineralsäuren in Anilin und Phentriazinderivate zerlegt werden. Dabei wurde auf Verss. hingewiesen, das Phenylhydrazon des Zimmtaldehyds in Anilin und Chinolin zu zerlegen. Der Versuch gelang nur zum Teil, weshalb die Verfasser vom Zimmtaldoxim ausgingen und durch Wasserabspaltung Isochinolin erhielten. Diese Umwandlung geht wahrscheinlich nach der BECKMANN'schen Auslegung von statten: Zunächst findet ein Platzwechsel zwischen der Phenylvinylgruppe ($C_6H_5.CH:CH$) u. dem (HO) statt, dann der Austritt von H_2O :

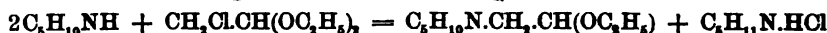


Die Wasserabspaltung aus dem Zimmtaldoxim (F. 138,5° C.) geht durch P_2O_5 bei 60—70° C. vor sich. Das Isochinolin wurde außer durch den F. des Quecksilbersalzes durch die Analyse des Pikrates identifiziert. Die Ausbeute an Isochinolin ist die gleiche beim Syn- und Antioxim. Die Verss. zur Überführung des Zimmtaldehydhydrazons, $C_6H_5.CH:CH.CH:N.HC_6H_5$, in Chinolin durch Essig-

säureanhydrid bei 215 und 225° C., bzw. bei Einw. von trockenem HCl-Gas auf das geschmolzene Hydrazon gaben sehr geringe Chinolinsausbeute. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 1954—57. 23/7. [28/6.] Zürich. Chem.-analyt. Lab. d. Polytechn.) PROSK.

A. Töhl und F. Framm, Über das Sulfopiperidid und die durch Oxydation desselben entstehende Sulfo-d-amidovaleriansäure. Sulfurylchlorid u. Piperidin reagieren in äther. Lsg. bei guter Kühlung unter Bildung von *Sulfopiperidid*, $\text{SO}_2(\text{N.C}_6\text{H}_{10})_2$, F. 93°, und salzsaurem Piperidin. Das Sulfopiperidid wird durch wss. NaOH oder konz. HCl beim Kochen nicht angegriffen, bei 200° wird es von konz. HCl glatt in H_2SO_4 u. Piperidin gespalten. Durch Brom in Eg. wird ein *Tetrabromsulfopiperidid*, $\text{SO}_2(\text{N.C}_6\text{H}_4\text{Br}_2)_2$, F. 203—204°, erzeugt, durch Chlor kein analoges Produkt, vielmehr *Tetrachlorsulfopiperidon*, $\text{SO}_2[\text{N}(\text{CH}_2)_4(\text{OCH}_2)_4\text{CO}]_2$, F. 158°, gebildet. Durch Permanganat wird das Sulfopiperidid analog dem Benzoylpiperidin u. Benzolsulfopiperidid zu *Sulfo-d-amidovaleriansäure*, $\text{SO}_2[\text{NH}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}]_2$, F. 165°, oxydiert. Das Bariumsulfid dieser Säure schm. bei 246°, das Kupfersulfid bei 232°, das Bleisulfid bei 198°, der Methylester bei 81—82°, der Äthylester bei 69°, das Anhydrid der Säure, das *Sulfopiperidon*, $\text{SO}_2[\text{NH}(\text{CH}_2)_4\text{CO}]_2$, bei 141°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 2012—16. 23/7. [13/7.] Rostock. Chem. Univ.-Inst.) FROMM.

B. Stoermer u. O. Burkert, Über das Piperidoacetal. (Vorl. Mitt.) Piperidin und Monochloracetal reagieren nach der Gleichung:



unter Bildung von salzsaurem Piperidin und *Piperidoacetal*, K. 219—221°, dessen Chlorhydrat zerfließlich ist, dessen Platindoppelsalz bei 134°, dessen Golddoppelsalz bei 96°, dessen Jodmethylat bei 119°, dessen Jodäthylat bei 123° schm. Die Base reduziert Silberlsg. leicht in der Kälte, FEHLING'sche Lsg. erst beim Erhitzen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 2016—18. 23/7. [13/7.] Rostock. Univ.-Lab.) FROMM.

C. Liebermann, Zur Abhandlung von Einhorn u. Willstätter über die technische Darstellung von Cocain aus seinen Nebenalkaloiden (vgl. S. 154). Das Verf. von EINHORN und WILLSTÄTTER ist lediglich das von LIEBERMANN und GIESEL (89. I. 105) herrührende, und auch die von EINHORN und WILLSTÄTTER behauptete Vereinfachung des Verfahrens von LIEBERMANN u. GIESEL liegt nicht vor. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 2051—53. 23/7. [9/7.*]) SACHSSE.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

W. Naylor, Vergleich der Resultate einiger moderner Systeme der Abwasserbehandlung. Der Artikel enthält die Diskussion über den Vortrag des Vfs. (84. I. 1086). (J. Soc. Chem. Ind. 13. 608—10. 30/6. Manchester. Section. [1/6.*]) BODL.

J. König, Zusammensetzung von Steinkohlengrubenwässern. In schwefelsäurefreien Grubenwässern kommen zuweilen Chlorbarium und Chlorstrontium vor. So enthielten drei Grubenwässer, deren Herkunft nicht angegeben ist, und welche in die Emscher fließen, im Liter 1,4504, 0,0265 und 1,0495 g Chlorbarium u. 0,9111, 0,2948 und 0,7535 g Chlorstrontium neben 12,9804, 2,2569 und 10,9183 g Chlorcalcium und 53,4418, 28,2394 und 84,0006 g Chlornatrium. Der hohe Chlornatriumgehalt macht es unwahrscheinlich, daß das Wasser getrunken wird, und dadurch Vergiftungen infolge des Bariumgehaltes verursacht. Immerhin ist der Bariumgehalt von Grubenwässern bei Begutachtung von deren Schädlichkeit zu beachten. (Z. angew. Ch. 1894. 389—91. 1/7. Münster i. W.) BODLÄNDER.

Carl Fraenkel, Die Einleitung der Abwässer Marburgs in die Lahn. Seitens des Preussischen Kultusministeriums war dem Vf. die Aufgabe gestellt worden, fest-

zustellen, „inwieweit die Lahn im stande ist, die aus der Stadt ihr zugeführten Schmutzstoffe, welche Gelegenheit zu Infektionen oder zu lästigen Fäulniszuständen geben können, zum Verschwinden zu bringen oder von ihren bedenklichen Bestandteilen zu befreien. Namentlich soll dabei die Differenz in dem bakteriologischen u. chemischen Verhalten des Lahnwassers oberhalb und unterhalb der Stadt, u. zwar unter verschiedenen, insbesondere auch ungünstigen Verhältnissen, z. B. bei Niedrigwasser, geringer Strömungsgeschwindigkeit, hoher Luftwärme, soweit als möglich berücksichtigt werden.“ Die chemischen Unters. wurden von Prof. DIETRICH von der agrik.-chem. Vers.-Anst. ausgeführt.

Die Wasserproben wurden aus der Mitte des Stromes geschöpft, 1. aus der Lahn vor ihrem Eintritt in das städtische Weichbild, 2. in unmittelbarer Nähe der Einmündungsstelle eines der größten städtischen Siele, 3. dicht an der Einmündungsstelle eines zweiten städtischen Kanalauslasses, 4. etwa 1 km unterhalb der Stadt u. 5. ca. 7,5 km unterhalb der Stadt.

Die Stadt Marburg produziert nach ungefähre Berechnung ca. 3000 cbm Kanalaucha pro Tag; die zu erwartende Verd. derselben durch das Lahnwasser würde selbst bei niedrigstem Wasserstande eine mehr als 100-fache sein. Aus den chem. und bakteriologischen Befunden, welche tabellarisch zusammengestellt sind, schließt der Vf., daß der Grad der Verunreinigung, welchen das Lahnwasser durch den Eintritt der städtischen Schmutzwässer erfährt, an und für sich ein sehr geringer ist. Wo eine solche aber überhaupt sich bemerklich macht, erfährt sie schon eine verhältnismäßig kurze Strecke unterhalb der Stadt wieder eine Verminderung. Vf. ist der Ansicht, daß die Einführung städtischen Sielinhaltes, gleichgültig, ob demselben die Fäkalien angehören oder nicht, in oberflächliche Wasserläufe nur dann gestattet werden darf, wenn auf eine erhebliche Strecke unterhalb der Eintrittsstelle des Kanalrohres keine Ortschaften am Strome liegen, welche ihren Wasserbedarf, mag es sich nun um Brauch- oder Trinkwasser handeln, dem betreffenden Wasserlaufe entnehmen oder mit demselben sonst in irgendwie näherer Beziehung stehen. Nach dieser Richtung hin liegen die Dinge für Marburg sehr günstig.

Im Hinblick auf die Resultate der Unters. und die sonstigen lokalen Verhältnisse erhebt Vf. keine Einwendungen prinzipieller Art vom hygienischen Standpunkt aus gegen die Einleitung der städt. Abwässer einschließlich der Fäkalien in die Lahn ohne vorhergehende Reinigung durch chem. Fällung oder Berieselung. Jedoch hält er es für notwendig, die Abwässer vor ihrem Eintritt in den Fluß in einem Becken sedimentieren zu lassen, wodurch einmal eine Verminderung der in der Jauche befindlichen zersetzungsfähigen Substanzen erreicht, dann aber auch einer Verschlammung des Flußbettes an und unterhalb der Einmündung des Sammelrohres vorgebeugt wird. Es sollen zwei derartige Sedimentierbecken, die abwechselnd in Thätigkeit treten können, angelegt werden. (Viertelj. gerichtl. Med. [3.] 7. Heft 2. Sep.-Abdr. vom Vf.)

PROSKAUER.

A. A. Lambert, Desinfektion durch Elektrizität. Unter diesem Titel unterwirft Vf. das Verfahren von HERMITE (94. I. 1038) einer genaueren Unters. HERMITE elektrolysiert Seewasser oder eine diesem ähnliche Salzlösung, bis die Fl. einen gewissen Gehalt an freiem Chlor enthält, und benutzt dann diese elektrolytisch hergestellte Fl. als Spülwasser u. Desinfektionsmittel. HERMITE legt dabei namentlich Gewicht auf das Magnesiumhypochlorit, dessen desinfizierende Eigenschaften größer als die anderer Hypochlorite sein sollen. Vf. stellt daher zunächst das Mg-Hypochlorit dar u. prüft, ob diese Behauptung zutrifft. Eine Fl., die 40 g Magnesia pro Liter enthielt, ließ sich durch Behandlung mit Chlor auf 11 chlorometrische Grade bringen, aber dieser Gehalt ist durchaus nicht beständig und geht in wenigen Tagen außerordentlich zurück, teils weil das Chlor im freien Zustande entweicht, teils weil

Chlorat entsteht. Befände sich die das Hypochlorit enthaltende *Lsg.* in Röhren, so liefe man Gefahr, daß diese in kurzer Zeit durchfressen würden, wenn sie nicht Thonröhren wären, in welchem Falle wieder die Gefahr des Bruches sehr groß wäre. Zusatz von Kochsalz ändert an dem Gange der Zers. des Mg-Hypochlorits nichts, wie Vf. ausdrücklich festgestellt hat.

Vf. unters. nun den Wert der Fl. von HERMITE als Desinfektionsmittel, wobei er sich mit auf einen Bericht KELLY's (Chef des Sanitätsdienstes von West-Sussex) stützt. KELLY hat zu seinen Verss. elektrolysiertes Meerwasser benutzt, damit aber eigentlich gar keinen Erfolg gesehen. Höchstens wurde der Geruch der Fäkalmassen etwas abgeschwächt. Vf. selbst hat das Mg-Hypochlorit mit anderen Hypochloriten verglichen, indem er bestimmte, wie viel von diesen Fl. dem Wasser von Espierre (stinkendem Schleusenwasser) bis zur Zerstörung des Geruches zugesetzt werden mußte. Diese Menge ist einfach dem in dem Desinfektionsmittel enthaltenen freien Chlor proportional, u. das Mg-Hypochlorit hat nicht mehr Wirkung als die analogen Verbb. Wurden die Abfallwasser vorher nach dem Verf. von BUISINE behandelt, so wurde weniger Chlor verbraucht. Die nach dem Verf. von HERMITE dargestellten *Lsgg.* sind nicht stark genug, um Fäkalwasser geruchlos zu machen.

Es folgt nun ein bakteriologischer Teil, in dem Vf. allerdings nicht über eigene, sondern über fremde Arbeiten berichtet. ALAIN PICTON, Oberstabsarzt der Marine, war von dem Stadtrate von Brest mit Verss. beauftragt und hat sich sehr günstig ausgesprochen. Nach ihm ist das elektrolysierte Meerwasser nicht nur ein vollkommenes Desodorisierungsmittel, sondern auch ein ausgezeichnetes Antisepticum, das die widerstandsfähigsten Mikroorganismen sehr rasch zerstört. Nach dem Urteile des kaiserl. deutschen Gesundheitsamtes, das durch eine Kommission das Verf. von HERMITE an Ort u. Stelle in Havre prüfen ließ, wird dagegen keine genügend rasche Sterilisation erreicht, und diesem Urteile schließt sich KLEIN in London nach sehr ausgedehnten Verss. vollständig an. Die Resultate von PICTON, die hiermit im Widerspruche stehen, müssen also unter sonst nicht vorkommenden günstigen Bedingungen erhalten worden sein.

Ein letzter Punkt betrifft die Kosten, deren Berechnung ebenfalls ungünstig für das Verfahren HERMITE ausfällt. Vf. erklärt geradezu, daß eine Stadt, die Abwasser desodorisieren u. sterilisieren will, vorteilhafter daran ist, wenn sie zu einem gewöhnlichen Hypochlorit, z. B. Eau de Javel greift. (Bull. Soc. Chim. Paris. [3.] 11. 650—67. 5/7.)

SACHSSE.

J. Martenson, Der Desinfektionsapparat des Kinderhospitals des Prinzen Peter von Oldenburg. Der hier beschriebene Desinfektionsapparat unterscheidet sich von den üblichen Dampfdesinfektoren nur in ganz unwesentlichen Punkten. Zur Desinfektion wird strömender Dampf von etwas über 100° C. (103—105°) verwendet. Der Apparat ist mit einem Dampfmantel zur Vorwärmung versehen, so daß auch nötigenfalls höhere Temperaturen u. Heißluftdesinfektionen zu erreichen sind. Ein nennenswerter Dampfdruck im Desinfektionsraume wird vermieden, und der Apparat ist so geräumig, um nötigenfalls ein ganzes Kinderbett aufzunehmen und die Gegenstände nicht nur in Bündeln, sondern hauptsächlich ganz ausgebreitet der Dampfwirk. auszusetzen. Ein Nachtrocknen der Sachen wird ausgeführt. Die Entleerung der desinfizierten Gegenstände geschieht in einem vom Beschickungsraume isolierten Raume, so daß eine Neuinfektion nicht möglich ist.

Die Form des Apparates ist die eines liegenden Cylinders. Das Manometer des Apparates ist mit einem im Laboratorium des Hospitals befindlichen Kontrollmanometer verbunden, welcher von den Anwesenden auf ein vorher gegebenes Glockensignal bei beginnender Desinfektion von Zeit zu Zeit geprüft wird. Ob der Apparat in der That von guter Wirkung ist, hat Vf. durch bakteriologische Unters. mit Des-

infektionsstoffen, bezw. deren Sporen nicht festgestellt. (Pharm. Z. f. Rußland 33. 419—23. 3/7.)
PROSKAUER.

E. Ludwig, *Über die Eignung des Formaldehyds zur Konservierung von Nahrungsmitteln*. Die Verwendung des Formaldehyds zu diesen Zwecken wird nicht gebilligt oder gar empfohlen. Das Fleisch etc. wird durch Formaldehyd zwar konserviert, indessen ist die Unschädlichkeit des Formaldehyds gegenüber dem menschlichen Organismus und die Freiheit des Formaldehyds von schädlichen Verunreinigungen noch keineswegs nachgewiesen. (Z. Nahrungsm. Hyg. Waar. 8. 192—93. Fachgutachten des obersten Sanitätsrates Wien. 22/7.)
FROMM.

E. Meissel, *Milch*. In einem Vortrag, gehalten in der Versammlung österreich. Nahrungsmittelchemiker und Mikroskopiker, giebt Vf. ein ausführliches Referat über das Kapitel *Milch*. Dabei wird berücksichtigt: Definition, allgemeine Charakteristik, spezielle Charakteristik der *Kuhmilch* (Vollmilch, Rahm, Magermilch, Buttermilch, Molke), *Büffelmilch*, *Ziegenmilch*, *Schafmilch*, *Esels-* und *Stutenmilch* und *Frauenmilch*, nicht normale Milch, Verfälschung, Analyse und Beurteilung der Milch. (Forschungsberichte über Lebensm. 1. 294—302. 30/6. Wien.)
FROMM.

B. Greig Smith, *Eine abnorme Milch*. Der Rahm der Milch einer Kuh liefs sich durch bloßes Umrühren mit einem Holzstabe in Butter von normaler Beschaffenheit verwandeln. Die Milch unterschied sich von gewöhnlicher Milch durch den hohen Fettgehalt von 7,50% u. ihre Asche durch niedrigen Kaliegehalt (15,08%), hohen Kalk- und Phosphorsäuregehalt (25,55 und 33,16%). Der Rahm scheidet sich schnell ab u. bildet eine zusammenhängende, gelbe Schicht mit 57,40% Fett. Einen ähnlichen Rahm scheidet auch die Milch einer anderen Kuh aus, die normalen Fettgehalt von 4,36% besitzt; auch aus diesem Rahm läfst sich durch einfaches Rühren mit einem Stabe Butter gewinnen. Beiden Milchproben gemeinsam ist ein großer Durchmesser der Fettkügelchen von durchschnittlich 0,000 39, resp. 0,0003 Zoll, während Fettkügelchen normaler Milch nur einen durchschnittlichen Durchmesser von 0,000 16—0,000 19 Zoll besitzen. (J. Soc. Chem. Ind. 13. 613—14. 30/6. Newcastle Section. [24/5.].)
BODLÄNDER.

C. Flügge, *Die Aufgaben und Leistungen der Milchsterilisierung gegenüber den Darmkrankheiten der Säuglinge*. Vf. legt zunächst an der Hand der Statistik den Zusammenhang der Sterblichkeit an Darmkrankheiten bei Kindern mit der Ernährung durch Kuhmilch dar. Erkennt man es als das Wahrscheinlichste an, daß Bakterien der Kuhmilch die Erreger jener Säuglingskrankheiten sind, so kommt weiter in Frage, welche Arten oder Kategorien unter den zahlreichen, in der Milch vorkommenden Bakterien es sind, denen die schädliche Wirk. zugeschrieben werden muß. Die Analyse der Fäcesbakterien ergibt in bezug auf die Erreger der Darmkrankheiten nur eine Reihe von Möglichkeiten, die gleichberechtigt erscheinen. Insbesondere bleibt die Frage offen, ob spezifische, schon in geringer Zahl infizierend wirkende Bakterien oder aber toxinbildende Saprophyten ausschlaggebend sind. Die lokale u. zeitliche Abhängigkeit der Darmerkrankungen von der Wärme und der nachgewiesene maßgebende Einfluß der Kuhmilchernährung machen es wahrscheinlich, daß toxinbildenden, in höherer Wärme besonders stark wuchernden Saprophyten bei einem großen Teil jener Erkrankungen die Hauptrolle zukommt.

Wir müssen eingestehen, daß man den Effekt unserer jetzigen Milchsterilisation durchaus noch nicht übersieht. Die genaueren Beziehungen der Milchsterilisation zu den Darmerkrankungen des Säuglings sind noch dunkel, u. die Technik des üblichen Verfs. ist keineswegs auf praktisch u. experim. begründete hyg. Forderungen gestützt. Um zu einer klaren Einsicht über die bei der Säuglingsernährung durch sterilisierte Milch in Frage kommenden Faktoren zu gelangen, bedarf es noch fortgesetzter

Unters., zu denen Verfasser nach zwei Richtungen hin einen sehr wertvollen Beitrag liefert. Diese Forschungen haben sich darauf erstreckt, 1. die Bakterien der Kuhmilch genauer daraufhin zu unters., welche Arten, resp. Gruppen von Arten durch ihr biolog. Verhalten und namentlich durch Produktion von Toxinen den Verdacht erwecken, daß sie zu den Darmkrankheiten des Säuglings in Beziehung stehen, und 2. festzustellen, was unsere bisherigen Sterilisationsverf. gegenüber den etwa als verdächtig erkannten Milchbakterien leisten, und in welcher Weise die Verf. event. zu modifizieren sind, um einen sicheren Schutz gegen jene Bakterien zu gewähren.

I. *Die Bakterien der Kuhmilch mit besonderer Berücksichtigung der tozinbildenden.* Die nähere Unters. der nach dem Erhitzen restierenden Bakterien der Milch lassen sich in zwei Gruppen teilen, 1. die obligat anaëroben, die Milch meist stärker zers., mit ziemlich widerstandsfähigen Sporen u. 2. anaërobe oder fakultativ anaërobe Bacillen, welche der Gruppe der sog. Heu- oder Kartoffelbacillen zuzählen sind und hier am besten als peptonisierende Milchbakterien bezeichnet werden, mit außerordentlich resistenten Sporen. Es werden die hier in Frage kommenden Bakterien mit ihren speziellen Eigenschaften aufgezählt unter besonderer Berücksichtigung ihrer Wirk. auf Versuchstiere, bezw. den Menschen. Bezüglich der Anaëroben resumiert Vf. seine und seiner Schüler Verss. dahin, daß die ätiologische Zurückführung zahlreicher Darmerkrankungen des Säuglings auf die Anaëroben der Milch kaum wahrscheinlich ist; aber ebensowenig sind dieselben als harmlos anzusehen. Besonders bemerkenswert ist, daß in jeder Milch Anaëroben vorkommen, daß mehrere Arten durch 1½-stdg. Kochen nicht zerstört werden, und daß sie ungleich besser bei höherer Temp. (30—37°) wachsen, als bei niedriger (unter 22° C.).

Ungleich wichtiger sind die peptonisierenden Bakterien der Milch, zu denen auch solche mit sehr resistenten Sporen gehören. Eine geringe Sporenzahl findet man in besonders reinlich gemolkener u. sorgsam gegen Kuhexkremente und Futterstaub geschützter, sog. „Kindermilch“. Die Temperaturen, bei welchen diese intensiv wuchern, liegen zwischen 24—44°, bezw. 27 u. 54°. Besonders sind in der gewöhnlichen käuflichen Milch drei Bakterienarten wiederholt gefunden worden, deren Reinkultur in Milch bei verschiedenen Versuchstieren schwere Vergiftungserscheinungen hervorrief u. namentlich bei Verfütterung an junge Hunde diese an profusen, zuweilen zu Tode führenden Diarrhöen erkranken ließ. Damit ist ein bestimmter Beweis erbracht, daß die peptonisierenden Bakterien der Milch nicht als indifferent angesehen werden dürfen und wahrscheinlich zu den Darmkrankheiten der Säuglinge in ätiologischer Beziehung stehen.

Man wird daher eine Sterilisierung und Vorbehandlung der Säuglingsmilch unbedingt so leiten müssen, daß sie gegen die Gefahren der widerstandsfähigen und peptonisierenden Bakterien Schutz gewährt. Man wird also verlangen müssen, entweder daß die Milch durch die Sterilisation völlig keimfrei wird, wozu große Hitzegrade nötig sind u. die 1-stünd. Einw. von 100—105° nicht ausreicht, oder daß die Milch durch kurzes Kochen von allen leicht zu tötenden Keimen befreit werden muß, dann aber, damit der Rest von widerstandsfähigen Sporen zu keiner Wucherung gelangt, bei einer Temp. unter 20° aufbewahrt wird; sind höhere Temperaturen nicht zu vermeiden, so muß die Aufbewahrungsdauer entsprechend abgekürzt werden. Vf. bespricht nun, inwieweit bei unseren bisher praktisch angewendeten Verf. der Milchsterilisierung diese Prinzipien befolgt sind, u. wie die üblichen Verf. event. zu modifizieren sind, um die nötige Sicherheit zu gewähren. Die totale Sterilisierung läßt sich entweder durch diskontinuierliche Einw. von Dampf von 100° oder durch Erh. in gespanntem Dampf von 120° und mehr erreichen. Die Natura-Milchfabrik in Waren (Mecklenb.) liefert gut sterilisierte Milch. Die partiell sterilisierte Flaschenmilch des Handels, welche als „keimfreie Dauermilch“ verkauft wird, ist ein völlig unsicheres und gefährliches Präparat; besonders schwer verständlich sind dem Vf. nach seinen Er-

fahrungen die Verss. von PETRI und MAASSEN (91. I. 1082), sowie von WEYL und PICTET (91. II. 871). Nach einer weiteren Besprechung der Methoden, im Hause selbst die Milch zu sterilisieren, auf Grund eigener darauf bezüglicher Versuche hält Vf. die rationelle Behandlung der Milch im Hause für das beste prophylaktische Mittel gegen Darmerkrankungen. Für diese Behandlung stehen allen Kreisen der Bevölkerung brauchbare u. gut funktionierende App. zu Gebote. Für das Aufkochen werden irdene Töpfe mit einem durchlochten Deckel empfohlen, welcher in der Mitte ein kurzes Rohr u. in der Peripherie mehrere Löcher besitzt. Die Aufbewahrung muß in den Kochtöpfen selbst geschehen. (Z. Hyg. 17. 272—342. Hyg. Inst. Breslau.) PROSK.

Mansfeld, Butter. Vf. referiert über das Kapitel *Butter* vor der Versammlung österreichischer Nahrungsmittelchemiker und Mikroskopiker und spricht über die Definition, Charakteristik, erlaubte Zusätze, Veränderungen der Butter, Verfälschungen und Prüfung. (Forschungsberichte über Lebensm. 1. 305. 30/6. Wien.) FROMM.

Wm. Chattaway, T. H. Plarmain u. C. G. Moor, *Über die Zusammensetzung von Käse.* In fettem Käse wird vielfach Butterfett durch Margarine ersetzt. Vf. beschränken sich vorläufig darauf, eine analytische Übersicht über zahlreiche Handelsproben zu geben:

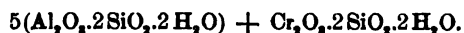
Bezeichnung	W.	Asche	Fett	REICHERT- MEISSEL'sche Zahl d. Fetts.	N	Casein	VALEN- TA's Probe
Cheddar Engl. . .	33,0	4,3	29,5	24,2	4,31	27,4	39,0°
"	35,5	4,2	25,6	28,8	4,39	27,8	42,0°
"	33,8	4,1	30,5	26,4	4,20	26,7	31,0°
Cheddar Canada .	33,3	3,6	30,6	24,0	4,34	27,6	41,5°
Amerikan. Käse .	29,8	3,7	27,7	3,0	4,84	30,8	82,0°
"	30,6	3,6	33,9	26,2	4,76	30,3	47,5°
"	29,1	3,7	35,3	23,0	4,41	28,1	46,0°
"	27,0	4,5	30,1	24,8	—	—	—
"	25,0	7,9	20,1	30,4	—	—	—
"	27,2	4,4	30,9	25,4	—	—	—
"	24,1	3,9	32,0	25,8	—	—	—
"	28,1	4,5	33,0	25,6	—	—	—
Gorgonzola-Käse .	40,3	5,3	26,1	22,1	4,36	27,7	26,5°
"	33,9	4,6	26,7	23,8	4,06	25,8	45,0°
Holländ. Käse . .	41,8	6,3	10,6	27,0	5,11	32,5	40,0°
"	37,6	6,5	22,5	23,0	4,58	29,1	49,0°
Gruyère	28,2	4,7	28,6	30,0	4,93	31,3	37,5°
"	35,7	3,7	31,8	31,1	4,49	28,7	41,0°
Stilton	19,4	2,6	42,2	29,0	4,73	21,1	38,5°
"	21,2	2,9	45,8	32,0	4,14	26,3	45,5°
Cheshire	37,8	4,2	31,3	31,6	4,03	25,7	43,0°
"	31,6	4,4	35,3	31,8	4,16	26,5	47,0°
Double Gloucester	33,1	5,0	23,5	31,4	4,99	31,8	38,0°
"	37,4	4,6	28,1	32,3	4,45	28,3	41,0°
Camembert . . .	47,9	4,7	41,9	31,0	3,43	21,8	32,0°
"	43,4	3,8	22,6	35,0	3,83	24,4	33,0°
Parmesan . . .	32,5	6,2	17,1	28,0	6,86	43,6	28,0°
Roquefort . . .	29,6	6,7	30,3	36,8	4,45	28,3	19,0°
Double Cream . .	57,6	3,4	39,3	31,2	3,14	19,0	40,0°
Bondon	39,5	0,7	24,4	29,4	1,48	9,4	42,0°
Cream (York) . .	63,1	1,4	6,5	29,0	2,76	17,9	41,0°

Der amerikanische Käse Nr. 6 ist ein Margarinekäse; alle übrigen sind echte Käseproben und, mit Ausnahme des ersten Holländischen, aus Vollmilch bereitet. B₂O₃ war in keiner Probe nachzuweisen. (Analyt 19. 145—47.)

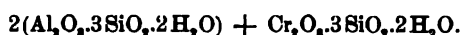
Jos. Nevinny, *Ein Beitrag zu den seltenen Verfälschungen der Genußmittel*. Vf. beobachtet eine Verfälschung des Waldmeisterkrautes mit dem Kraute von *Galium silvaticum* L. (Z. Nahrungsm. Hyg. Waar. 8. 187–89. 22/7. Innsbruck. Pharmakognost. Lab. d. pharmakol. Inst.) **FROMM**.

Mineralogische und geologische Chemie.

S. M. Losanitsch, *Milosin, Alexandrolit und Avalit*. Milosin wurde durch v. HARDER (1835) in dem von Avalit durchzogenen Quarz des Berges Rudujak gefunden u. ist mehrfach mit wenig übereinstimmenden Resultaten untersucht worden. Der Vf. fand, daß Milosin ein mechanisches Gemisch eines blauen u. eines grünen Minerals ist, die voneinander mechanisch, von fremden Einsprengungen durch Kaliumquecksilberjodid getrennt wurden. Für das blaue Mineral wurde der Name *Milosin* beibehalten; das grüne wurde *Alexandrolit* genannt. Der Milosin ist unter dem Mikroskop durchsichtig u. krystallinisch, verliert sein W. erst beim Glühen u. wird außer von Flußsäure von Säuren nicht angegriffen. Die unter I. angegebene Zusammensetzung führt zu der Formel:



Der *Alexandrolit* ist undurchsichtig u. wahrscheinlich amorph. Die Zus. wird unter II. mitgeteilt; die Formel ist:



Avalit imprägniert den Quarz und Dolomit, die im Serpentin des Berges Avala aufsetzen und das Muttergestein des Zinnobers sind. Das Mineral tritt erdig und krystallinisch auf; die erdige Varietät hat hellgrüne, die krystallinische Form smaragdgrüne Farbe. Aus der unter III. mitgeteilten Zus. ergibt sich die Formel:



Wahrscheinlich sind *Milosin* und *Alexandrolit* durch Zers. von Avalit entstanden.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	H ₂ O
I.	46,37	30,18	9,75	0,91	Spur	Spur	13,76%
II.	52,07	20,76	13,74	2,22	„	„	10,88 „
III.	54,66	20,46	10,88	1,18	2,06	4,61	5,66 „

(Chem. News 69. 243–45. 25/5. Belgrad.)

BODLÄNDER.

W. Cossar Mackenzie, *Natriumnitrat in Ägypten*. In Oberägypten, in der Nähe von Luxor, finden sich am Fuße von Kalkfelsen zahlreiche Ablagerungen eines nitrat-haltigen Thons, der von den Eingeborenen als Dünger benutzt wird. Die Lager sind nicht zusammenhängend und befinden sich in der Wüste. Dies macht trotz ihrer ziemlich bedeutenden Mächtigkeit eine Gewinnung des Salpeters für den Export nicht wahrscheinlich. Der Gehalt an Natriumnitrat variiert von 0,28–18,53%; daneben enthält der Thon Kochealz und andere l. Substanzen, sowie Gips, Kalk, Phosphorsäure (bis 1,72%) u. etwa 3% W. Der Vf. glaubt, daß die Ablagerungen des salpeterhaltigen Thons dadurch entstanden sind, daß Hohlräume in den Kalkklippen bei Überschwemmungen Thon und organische Substanzen aufnahmen, und daß dann die Nitrifikation der letzteren unter der Einw. der hohen Wärme und des Kalkgehaltes der Felsen erfolgte. (J. Soc. Chem. Ind. 13. 611–13. 30/6. Newcastle Section. [24/5.].)

BODLÄNDER.

Henryk Arctowski, *Über die künstliche Darstellung von Hämatit*. Leitet man Chlorammoniumdämpfe über verrostetes, zur schwachen Rotglut erhitztes Eisen, so

bildet sich krystallisiertes Eisenoxyd. Das mineralisierende Agens ist hierbei die Salzsäure, welche durch Dissociation des Salmiaks entsteht, und mit dem Eisenoxyd Eisenchlorid und Wasser bildet, welch' letzteres in statu nascendi das Oxyd in krystallinischem Zustande wieder abscheidet. Hiermit in Beziehung steht offenbar die Thatsache, daß die Spalten, durch welche die Gase der Fumarolen streichen, die stets eine gewisse Menge Chlorammoniumdämpfe enthalten, häufig mit tafelförmigen Eisenglanz- und Hämatitkrystallen bekleidet sind. Beim Überleiten von Salmiakdämpfen über auf ca. 350° erhitztes Fe_2O_3 absorbiert letzteres rasch das Salz, bläht sich auf, schmilzt, u. die gebildete schwarze Masse gerät ins Sieden. Dieselbe hat nach dem Erkalten ein glasiges Aussehen u. ist ein Doppelsalz von NH_4Cl u. FeCl_3 von wechselnder Zus. Bei einem anderen unter 600° ausgeführten Vers. fand Absorption statt, ohne daß Schmelzung eintrat. Ein Teil des Oxydes verwandelte sich in glitzernde, kleine Krystalle; die ganze Masse war durchsetzt mit gelben u. weißen krystallinischen Fragmenten.

Gegen 700° krystallisiert das Eisenoxyd in den wahrscheinlich vollkommen dissocierten Chlorammoniumdämpfen. Die Krystalle zeigen, obgleich sie sehr klein sind, sehr schön die Formen der Hämatitkrystalle von der Insel Elba; wie es oft bei diesen der Fall ist, irisieren ihre Flächen lebhaft. (Z. anorg. Ch. 6. 377—79. 27/6. [28/4.] Lüttich. Inst. de chim. gén.) MEYER.

Kosmann, *Zur Konstitution hydratisierter Verbindungen*. Gegenüber der Arbeit von SURAWICZ (S. 15) erhebt der Verfasser Prioritätsansprüche, über welche bereits berichtet worden ist. Die Arbeit von KASTLE (S. 11) veranlaßt den Vf. wiederum zu einer Reproduktion seiner Anschauungen über die Bindung des Krystallwassers, über welche zuletzt S. 60 referiert worden ist. Im einzelnen entwickelt der Vf. auch hier Ansichten, die von einem solchen Mangel an Verständnis der einfachsten physikalischen Begriffe zeugen, daß eine Wiedergabe und Kritik überflüssig erscheint. (Chem.-Ztg. 18. 1092—93.) BODLÄNDER.

A. Gawalowski, *Neues Mineralwasser „Rudolfquelle“ in Maffersdorf bei Reichenberg in Böhmen*. Die Quelle ist ein alkal. Eisensäuerling und enthält im Liter:

Kohlensaures Natron . . .	0,489 14 g	Chlorkalium	0,024 49 g
Kohlensauren Kalk . . .	0,184 32 g	Schwefelsaures Kali . . .	0,028 08 g
Kohlensaure Magnesia . . .	0,087 55 g	Kieselsäure	0,074 70 g
Kohlensaures Eisenoxydul . .	0,009 00 g	Phosphorsäure	0,002 80 g

Salpetrige Säure, NH_3 , Jod und Brom sind abwesend, die organische Substanz reduziert per Liter 6,2 mg Permanganat, der Verdampfungsrückstand beträgt 0,97 g, der suspendierte Quellocker 0,008 23 g, freie und halbgebundene CO_2 2,4 g im Liter. (Z. Nahrungs- u. Hyg. Waar. 8. 173. 8/7. Brünn.) FROMM.

Technische Chemie.

Peter S. Gilchrist, *Verbesserungen in der Darstellung von Schwefelsäure*. Die vom Vf. (84. I. 308) vorgeschlagenen Röhrentürme zur besseren Durchmischung der Gase und Ersparung an Kammerraum sind in einer Fabrik, deren ältere große Bleikammern durch einen Sturm zerstört worden waren, eingeführt und zwischen vier kleine Bleikammern von 15, 60, 50 und 43 Fuß Länge eingeschaltet worden. Der Kammerraum ist hierdurch um 12,84% gegen die frühere Anlage verkleinert, trotzdem aber die Menge der in gleicher Zeit produzierten H_2SO_4 um 28,18% vergrößert worden. Die Röhren in den Röhrentürmen, durch welche die atmosphärische Luft zur Kühlung hindurchstreicht, sind von dreieckigem, ovalem u. rundem Querschnitt und zur besseren Mischung der zwischen den Röhren streichenden Kammergase außen

gerippt. Die Temperatur der vier Kammern ist 220, 178, 156 u. 123° F. (J. Amer. Chem. Soc. 16. 498—500. Juli.)

BODLÄNDER.

W. Niehls, *Eine Skala der Schmelzbarkeit des Glases*. (Fig. 21.) Um zwei Glassorten auf ihre relative Schmelzbarkeit zu prüfen, schmilzt man Stäbe aus denselben unter gleichmäßiger Erwärmung beider Enden zusammen und zieht sie aus. Ist die Schmelzbarkeit sehr verschieden, so erhält man, da sich nur das weichere Glas merklich auszieht, das Bild 1, bei geringerer Verschiedenheit das Bild 2, und bei gleicher Schmelzbarkeit das Bild 3. Der Vf. hat mit Hilfe der Deutschen Physikalisch-technischen Reichsanstalt eine Schmelzbarkeitskala für Glas zusammengestellt, die im Handel zu haben ist und folgende Glassorten enthält: 1. Französisches

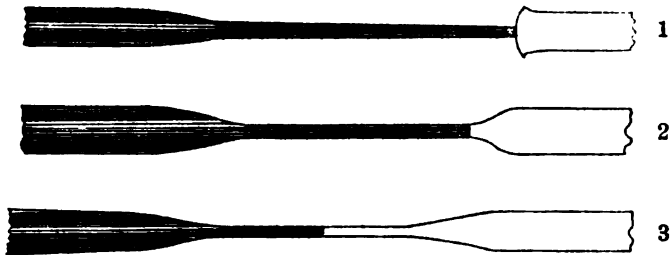


Fig. 21.

Krystallglas. 2. Weiches Thüringer Glas (für künstliche Blumen) oder englisches Krystallglas. 3. Hartes Thüringer Glas (für Thermometer etc.). 4. Jenenser Normalthermometerglas (XVI'' von SCHOTT & Co.). 5. Französisches hartes Krystallglas (TONNELOT'sches Thermometerglas). 6. Jenenser Borosilikatthermometerglas (59'' von SCHOTT & Co.). 7. Jenenser alkalifreies Thermometerglas (122'' von SCHOTT & Co.). 8. CAVALIER's Böhmisches Krystallglas (für Verbrennungsröhren etc.). (Cincinnati Section [16/4.*]; J. Amer. Chem. Soc. 16. 406—8. Juni.)

BODLÄNDER.

Buchanan, *Fabrikation von Natronsalpeter und Jod in Nordchile*. Der Vf. macht Angaben über die Mächtigkeit der Nitratlager, sowie über die auf Krystallisation beruhende Gewinnung des Natriumnitrats. Die Mutterlange des letzteren enthält 3 g Jod als Jodat im Liter; aus derselben wird durch ein Gemisch von 2 Mol. Natriumsulfit mit 1 Mol. Natriumsulfit Jod gefällt. Es erfolgt hierbei die Reaktion:



Das Sulfit wird durch Einw. von SO_2 , die durch Verbrennung von S gewonnen wird, auf Soda dargestellt. Die Soda gewinnt man durch Verpuffen von Natronsalpeter mit Kohle. Die vom ausgeschiedenen Jod abgezogene Leg. wird mit einem Gemisch von Natriumsulfit und Natriumcarbonat behandelt, wodurch das gel. Jod in Jodid übergeführt wird. Diese Leg. wird zum Auflösen neuer Mengen rohen Natriumnitrats benutzt, u. daher rührt es, daß die Mutterlaugen neben dem Jodat auch Jodid enthalten. (Teknisk Tidskrift 1893. 59. Berg.-Hüttenm.-Ztg. 53. 237—38.)

BODL.

Hans Rubricius, *Über gesetzmäßig variierenden Siliciumgehalt im Roheisen eines und desselben Hohofenabstiches*. Der Siliciumgehalt nimmt von den unteren Partien des Eisenkastens des Hohofens nach oben regelmäÙig zu, u. zwar in einem Falle von 1,15—2,20%. Ein Zusammenhang zwischen der Menge des Siliciums u. seiner Zunahme von unten nach oben lieÙ sich nicht erkennen. (Chem. News 18. 1005. 4/7.)

BODLÄNDER.

Bernhard Wiesengrund, *Über die Vorgänge bei Umschmelzungen von Blei-Zinnlegierungen*. Mit Berücksichtigung der früheren Arbeiten von RUDBERG, WIEDEMANN und PILLICHODY wurden die Vorgänge bei der Umschmelzung von Blei-Zinnlegierungen der Zus. $PbSn_2$, bis Pb_3Sn einem eingehenden Studium unterworfen. Die spez. Gewichte sind bei sämtlichen Legierungen kleiner als die berechneten, was einer Volumvergrößerung der Legierung gegenüber der Summe der Volume der angewandten Mengen der Bestandteile entspricht, u. zwar ist die Differenz zwischen berechnetem, mittlerem und wahren spez. Gewicht am größten bei der „chemischen Legierung“ $PbSn_2$, und sie wird um so kleiner, je weiter sich die Legierungen nach einer von beiden Seiten von dieser Zus. entfernen. Dieses Resultat steht im Einklang mit der RUDBERG-WIEDEMANN'schen Erklärung der Blei-Zinnlegierungen, welche dieselben als ein Gemenge des überschüssigen Metalls mit der einzig möglichen „chemischen Legierung“ auffaßt. Die Hauptversuche zur Bestimmung etwaiger Veränderungen der Lage der Schmelzpunkte bei mehrfachen Umschmelzungen wurden systematisch in drei Gruppen durchgeführt. Erstens wurden bei 6 Legierungen je 10 Umschmelzungen vorgenommen, mit je maliger Abkühlung auf $15^\circ C$. Während der Versuchsdauer wurde der Tiegel weder geöffnet, noch erschüttert. Zweitens wurden je 24 Umschmelzungen bei sämtlichen Legierungen vorgenommen u. dieselben nach jeder dritten Umschmelzung gut gemischt. Drittens wurde versucht, festzustellen, ob eine Wochen, bezw. Monate dauernde Unterbrechung der Umschmelzungen von Einfluß auf die Lage der Schmelzpunkte sei. Als Ergebnis der Versuchsgruppe I läßt sich feststellen: Bei sämtlichen Blei-Zinnlegierungen, mit Ausnahme der chem. Legierung $PbSn_2$, tritt bei häufigem Umschmelzen, wenn die Legierungen sich selbst überlassen bleiben, eine mechanische Umlagerung ein, welche eine geringe Erhöhung des Schmelzpunktes u. eine Annäherung des Erstarrungspunktes an den Erstarrungspunkt der chemischen Legierung zur Folge hat. Diese Erscheinungen werden durch die häufig auftretende Überschmelzung, bezw. Unterkühlung oft verdeckt und kompliziert. Bei den Versuchsgruppen II und III wurden Abweichungen, welche einen bestimmten Einfluß des häufigen Umrührens, bezw. der Unterbrechung der Umschmelzungen erkennen ließen, nicht beobachtet; sie haben als Ergebnis lediglich das Resultat der Versuchsgruppe I bestätigt. Die der Abhandlung beigelegten Kurventafeln geben ein anschauliches Bild vom Gange der Abkühlung bei den verschiedenen Legierungen. Es lassen sich aus denselben auch die beobachteten Stillstandszeiten, sowie die jeweilige Unterkühlung ersehen. Die Beobachtung RUDBERG's, daß die Stillstandsdauer am Erstarrungspunkte abnimmt, je weiter sich die Legierungen in ihrer Zus. von der „chemischen Legierung“ entfernen, bestätigte sich; gleichzeitig nimmt aber die Verzögerung, bezw. die Stillstandsdauer am Schmelzpunkte zu. Die von MAZOTTO beobachtete molekulare Umlagerung unterhalb des Erstarrungspunktes ist, wenigstens für einige Legierungen, aus den Aufzeichnungen des Ganges der Abkühlung deutlich zu ersehen. — Zum Schluß wird vom Vf. der Versuch gemacht, die beobachteten Erscheinungen auf Grund der Analogie zwischen den Legierungen u. Salzlösungen zu erklären, wobei Zinn als Lösungsmittel, Blei als gel. Bestandteil betrachtet wird. (WIEDEMANN's ANN. 52. 777—92.) MEYER.

George Frederick Andrews, *Notizen über Aluminium*. Der Vf. bespricht kurz die Eigenschaften einiger Legierungen von Aluminium mit Gold, Silber, Kupfer und Nickel in Rücksicht auf deren technische Verwertbarkeit. (J. Amer. Chem. Soc. 16. 485—87. Juli.) BODLÄNDER.

Walter G. Mac Millan, *Notiz über die Farbe von Messing*. Durch Vergleich der Farbe von Bohrspänen läßt sich der Kupfergehalt des Messings bis auf $\frac{1}{4}$ oder $\frac{1}{2}\%$ genau feststellen. Indessen besteht ein Unterschied zwischen den Farben von gegossenem und bearbeitetem Messing, sowie von mehr oder weniger verunreinigtem

Messing, so daß man vier Reihen von Normalproben zum Vergleich haben müßte. Auch die Art der Herstellung der Bohrspäne bedingt einen Unterschied. Die kolorimetrische Prüfung eignet sich für Betriebe, in denen immer Messing aus demselben Kupfer und Zink bereitet wird. (J. Soc. Chem. Ind. 13. 593—95. 30/6. London. Section. [4/6.*].)

BODLÄNDER.

Christian Göttig, *Über ein neues Verfahren zur Erzeugung von Metallniederschlägen, welches sich besonders zur metallischen Überziehung des Aluminiums eignet.* Man kann Aluminium mit einem fest haftenden Überzug von Kupfer versehen, wenn man eine Kupfervitriollsg., die durch Aluminium unter gewöhnlichen Bedingungen nicht zers. wird, mit solchen Metallen, z. B. Zinn auf Aluminium verreibt, gegen die das Aluminium in der Lsg. Kathode wird. Dieser Überzug von Kupfer läßt sich galvanisch verstärken, u. es läßt sich auf ihm auch ein anderes Metall, z. B. Zinn niederschlagen, wenn man das Aluminium in eine Lsg. des zweiten Metalls taucht oder es damit verreibt, vorausgesetzt, daß Aluminium in der neuen Metalllg. das zuerst aufgelagerte Metall stark negativ elektrisch macht. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 1824—26. 23/7. Berlin.)

BODLÄNDER.

E. O. v. Lippmann, *Zuckerraffination ohne Knochenkohle.* In der Zuckerraffinerie in Halle erfolgt die Reinigung des Rohrzuckers ohne Anwendung von Knochenkohle, nur durch Filtration der Lsg. durch die von SOXHLET vorgeschlagene Masse, nämlich einem Gemisch gleicher Teile Holzschleifmehl und geschlämmten Kieselguhrs. Das in Filterpressen gewonnene Filtrat ist vollkommen klar. Alle Zuckerverluste in der Kohle u. den Abfüßern, sowie die Regeneration der Knochenkohle fallen fort. Die Reinigung durch das Mittel von SOXHLET ist nur eine mechanische und keine chemische; sie ist als ein bedeutender Fortschritt der Zuckerraffination aufzufassen. (Dtsch. Ges. f. angew. Chem. Köln. [21/5.*]; Z. angew. Chem. 1894. 376—77. 1/7.)

BODL.

Antonio Sansone, *Der Einfluß des Schneidens der Reben auf die Menge der Produkte und auf die Zusammensetzung der Moste.* Die Art, wie der Schnitt ausgeführt wird, hat auf die Beschaffenheit der Prodd. einen gewissen Einfluß, den Vf. an einigen Beispielen näher schildert. (Staz. sperim. agric. ital. 26. 389—99. April.)

SACHSSE.

Herm. Kallbrunner, *Noch ein Wort über die Verwendung der Tamarinden zur Weinverfälschung.* Diese Verwendung der Tamarinden hat außerordentlich viele Nachteile, da die Tamarinden außer Verunreinigungen, wie z. B. Kupfer, ein Übermaß von organischen Säuren, Citronensäure, Äpfelsäure, Weinsäure, enthalten und endlich beim Sammeln von den Negeren nicht stets reinlich behandelt werden sollen. (Z. Nahrungsm. Hyg. Waar. 8. 172—73. 8/7. Langelois.)

FROMM.

H. Will, *Die sogenannten Glutinkörperchen in der Würze, im Biere und in der Hefe.* Sowohl in der Vorderwürze, wie in der gehopften Würze entstehen während des Erkaltes Körnchen, die nach ihrem Aussehen kleinen Harztröpfchen nicht unähnlich sind. Es sind dies die sogen. *Glutinkörperchen*. Innerhalb der Zeit, welche die Würze in der Praxis auf dem Kühlschiffe liegt, setzt sich zwar ein Teil der Glutinkörperchen mit den häutigen Eiweißausscheidungen etc. als sogen. Geläger ab, ein sehr großer Teil derselben bleibt jedoch in der Würze suspendiert und gelangt mit in den Gärbottich. Allem Anscheine nach vermehrt sich die Zahl der Glutinkörperchen bei dem weiteren Abkühlen der Kühlschiffwürze noch bedeutend. Während der Hauptgärung wird dann ein weiterer Teil derselben abgeschieden, und deshalb ist auch die abgesetzte Hefe in sehr reichlichem Maße mit Glutinkörperchen vermischt. Im Jungbier bleibt aber immer noch eine sehr große Menge derselben zurück, u. ein vollständiges oder nahezu vollständiges Absitzen findet erst im Lagerfals statt. Das sogen. Falsgeläger besteht neben Hefe, Eiweißhäutchen und wenigen Hopfenharztröpfchen wesentlich aus den Glutinkörperchen.

Die Form, unter welcher die Glutinkörperchen in der Würze, in der Hefe und im Biere auftreten, ist sehr verschieden. Isolierte Körnchen sind meist kugelförmig, in der Regel sind die Glutinkörperchen jedoch zu mehreren entweder so mit einander vereinigt, daß die einzelnen Körnchen bei kleiner Berührungsfläche ziemlich scharf von einander abgesetzt sind, oder sie sitzen einander mit sehr breiter Basis auf und scheinen auf das innigste verwachsen zu sein. Aus den Beobachtungen über das Verhalten der Glutinkörperchen gegen destilliertes W. muß man schließen, daß sie von einer dichten, zähen, in W. unl. und nur wenig quellbaren Schicht, einer Art Haut, umgeben sind, während die von derselben eingeschlossene Substanz ungemein stark aufquillt und wenigstens teilweise in W. l. ist. Auch durch verd. A. werden die Körnchen in auffallender Weise verändert. Sie verlieren ihre Undurchsichtigkeit, im Inneren treten kleine Hohlräume auf, die ungemein rasch an Größe und Zahl zunehmen. In einem gegebenen Augenblicke erscheinen die Glutinkörperchen nur von wenig körniger, stark lichtbrechender Substanz netzartig erfüllt. In den meisten Fällen verschwindet bei weiterer Einw. des A. auch diese, und es bleibt nur mehr die derbe Hülle übrig. Dieselbe nimmt nach der Behandlung mit A. Jod mit gelbbrauner Farbe auf. In absol. A. sind die Körperchen unl.; Essigsäure, wie Säuren überhaupt, verhalten sich insofern wie W. und A., als auch in diesem Falle keine Auflösung von außen, vom Rande her erfolgt, sondern von innen heraus, und zwar sehr leicht, während eine stark quellbare und im gequollenen Zustande zähflüssige Hülle der Lsg. längeren Widerstand entgegensetzt. Kalilauge u. Ammoniak wirken ebenfalls lösend, wobei schließlich auch die Hülle der Körperchen mitgelöst wird. Die Glutinkörperchen sind unzweifelhaft eiweißartiger Natur, ein Schluß auf die Natur des betreffenden Eiweißkörpers ließe sich indessen nicht ziehen.

Bekanntlich werden zuweilen Trübungen im Bier wesentlich durch die in demselben suspendierte Glutinkörperchen verursacht. Derartige Biere klären sich beim Erwärmen zwischen 30–40° auf, werden durchscheinender und durchsichtiger, ohne jedoch vollkommen blank zu werden. Beim Abkühlen trüben sie sich wieder. Die Beobachtung dieser Erscheinung u. d. Mk. zeigte, daß bei dem Aufklären eine teilweise Auflösung des Inhaltes der Glutinkörperchen stattfindet, wobei die vorher das Licht stark reflektierenden und nur durchscheinenden Glutinkörperchen durchsichtig werden. Vollständig blank kann aber das Bier nicht werden, da die dichten, ungelösten Hüllen im Biere noch in der Schwebe bleiben. Sobald sich nun das Bier wieder abklärt, erscheinen blasse Ausscheidungen mit wenig scharf begrenzten Rändern in großer Menge, die erst bei fortschreitender Abkühlung, während sie sich durch gegenseitige Verschmelzung vergrößern, bestimmtere Umrisse erhalten. Sie erscheinen dann in Form von sehr stark lichtbrechenden, fast farblosen oder schwach gelblich gefärbten, homogenen Körnern, die von einer scharfen dunklen Linie begrenzt sind. Sobald die Ausscheidungen in dieses Stadium eintreten, erscheint das Bier auch wieder getrübt. Die beim Erkalten wieder ausgeschiedenen Körnchen verhalten sich den verschiedenen Reagenzien gegenüber im wesentlichen genau so wie die primären Glutinkörperchen. (Z. ges. Brauw. 17. 187–89. 8/6. 197–99. 15/6. 205–7. 22/6. 215–16. 29/6. 231–34. 13/7.)

SACHSSE.

E. Prior, *Die Bedeutung des Rohrzuckergehaltes der Malze und Würzen für deren Beurteilung und für die Praxis.* Malze und Würzen enthalten schwankende Mengen Rohrzucker, und zwar von 5,59–8,69 im Extrakt. Diese Schwankungen haben Einfluß auf den Vergärungsgrad, darum genügt die gewöhnliche Malzanalyse, bei welcher nur die reduzierenden Zucker festgestellt werden, nicht zur Beurteilung der Würze. (Bayer. Brau.-Journ. 4. 49; Viertelj. Fortschr. Chem. Nahrungsm. 9. 103.)

FROMM.

E. Prior, *Die Bestimmung des Säuregehaltes im Malze.* Eine zweistündige Extraktion mit 20% A. genügt nicht, um die Säuren völlig in Lsg. zu bringen, man

mufs 12—14 Stunden extrahieren. Chloroformwasser hält bei gewöhnlicher Temperatur die Säurebildung auf. (Bayer. Brau.-Journ. 4. 74; Viertelj. Fortschr. Chem. Nahrungsm. 9. 102.)

FROMM.

A. Calmette, *Über die Herstellung von Kokos- und Reisbier*. Man läfst den Reis fünf Tage in einem seichten Bassin keimen u. darrt auf hölzerner Darre. Das gebrochene Malz wird auf Infusion hinaufgemischt, die Maische zum Schluß gekocht. Mit 8 g Hopfen per Hektoliter gekocht, wird die Würze gekühlt u. mit wilden Hefen angestellt. Die Krankheitsfermente machen das Bier durch rasches Überhandnehmen schliesslich untrinkbar. Der gemälzte Reis hat nur schwache diastatische Kraft. Chinesen, Japaner und Annamiten verwenden zur Verzuckerung des gekochten Reis das japanische Koji-Ferment oder die chinesische Hefe. — Vf. verwendet als Malzersatz die Früchte der Kokospalme, deren Saft 9—13% Zucker enthält. Mit Kokosaft bereitete Würzen, welche mit Pale-Ale-Hefen vergoren wurden, liefern ein Bier von 3,4% Extrakt. (La Bière et les Boissons Fermentées 94. 1; Viertelj. Fortschr. Chem. Nahrungsm. 9. 98.)

FROMM.

Wilhelm Windisch, *Bier mit „chlorigem“ Geruch und Geschmack infolge von Verwendung von anormalem stark salpetersäurehaltigem Wasser*. An dem „chlorigen“ Geschmack und schlechter Gärung ist die Ggw. von Nitraten einerseits und reduzierenden Bakterien andererseits schuld. (Wchschr. Brauerei 9. 152; Viertelj. Fortschr. Chem. Nahrungsm. 9. 99.)

FROMM.

C. J. Lintner jun., *Bericht über Fortschritte in der Bierbrauerei*. Zur Beurteilung der *Braugerste*, insbesondere deren Glasigkeit, werden optische Apparate verwendet, neuerdings ist von ASHTON ein Taschendiaphanoskop hierzu konstruiert worden. Zur Ausführung der Keimproben ist ein Keimkasten von AUBREY angegeben worden. Der Stärke-, Protein- und Stickstoffgehalt werden nach den bekannten Methoden bestimmt, bei der Stärkebestimmung hat man sich zur Umrechnung der Dextrose auf Stärke des Faktors 0,9 zu bedienen. Die chemische Untersuchung des *Hopfens* hat nur für die Frage der Schwefelung Wert. Der Schwefel wird in H_2S durch Zink und HCl verwandelt und mit Bleipapier nachgewiesen. Das *Brauwasser* soll den Ansprüchen an gutes Trinkwasser genügen, darf aber härter sein, da die Erdalkalicarbonate beim Kochen ausgeschieden werden. Bei der biologischen Unters. des W. kann das Zerstörungsvermögen der Mikroorganismen an Würze bestimmt werden. Die Weinsäure hat sich als ein gutes Mittel erwiesen, um *Brauhefe* von wilden Hefearten zu trennen, da bei Ggw. von 4% Weinsäure die Brauereihefe von den wilden unterdrückt wird. Auch die Fabrikation des Bieres selbst hat in der letzten Zeit Fortschritte gemacht. (Forschungsberichte üb. Lebensm. 1. 275—79. 30/6.)

FROMM.

Wilhelm Vaubel, *Über das Verhalten der Triphenylmethanfarbstoffe gegen naszierendes Brom*. Gewisse Farbstoffe und Leukobasen lassen sich vermöge ihrer Fähigkeit, mit Brom Substitutionsprodukte zu bilden, nach der (93. II. 738 und 94. I. 238) angegebenen Methode mafsanalytisch bestimmen. Es sind dies namentlich Malachitgrün, p-Leukanilin, Leukanilin, p-Rosanilin, Rosanilin, Hexamethyl-p-leukanilin u. Methylgrün, welche resp. 2, 6, 5, 5, 4, 3 u. 2 Atome Brom aufnehmen. (Chem.-Ztg. 18. 1093.)

BODLÄNDER.

A. Haddon, *Über die Ursache des Vergilbens der Albuminbilder*. Nach dem in üblicher Weise vorgenommenen Fixieren u. Auswaschen der Albuminbilder enthalten dieselben noch 5% von den vor dem Fixieren in dem Papier vorhanden gewesenen Silberverb., u. diese bewirken namentlich unter dem Einflufs des H_2S der Luft das Vergilben. Es läfst sich der Silbergehalt, der nach dem Fixieren zurückbleibt, da-

durch sicher nachweisen, daß man fixiertes und gewaschenes Albuminpapier fünf Minuten in Chlorwasser weicht, wodurch das Silber in Chlorsilber übergeführt wird, dann durch Zusatz von Kaliumnitrit empfindlicher macht und unter einem Negativ wie gewöhnlich zehn Minuten in der Sonne kopiert. Man erhält dabei ein kräftiges Bild. Das einzige Mittel gegen das Vergilben besteht im gründlichen Fixieren. — Abgesehen von dem Silbergehalt trägt auch die Behandlung von Albuminpapier mit NH_3 -Dämpfen zum Vergilben bei. (Journ. of the Camera Club. 1894. 112; Phot. Arch. 35. 229—31.)

BODLÄNDER.

G. Arth, Versuche mit Steinkohlen unter Wasser. Die Einwirkung von W. auf Steinkohle ist schon von FAYOL unters. worden. Derselbe hatte gefunden, daß Staub und Stücke der Kohle zwei Jahre in W. aufbewahrt werden konnten, ohne daß die Kohle wahrnehmbare Veränderungen erfuhr. FAYOL schloß daraus, daß die Kohle in W. sich eine unbestimmte lange Zeit ohne Veränderung halten kann. Diese Vers. wurden nur mit einer einzigen Kohlenorte, der von Commentry, angestellt, und Vf. glaubte es daher nicht überflüssig, wenn er auch mit einigen anderen Kohlenorten ähnliche Vers. anstellte. Diese waren: Kohle von Frankenholtz (Rheinbayern), Kohle von Drocourt (Pas-de-Calais) u. Kohle von Aiseau-Prêle (Bassin von Charleroi). Die Veränderungen in der Zus. der organischen Substanz sind bei den eingetauchten, gut zerkleinerten Kohlen sehr gering, mag man nun strömendes W. oder stagnierendes W. benutzen. Von derselben Größe sind auch die Veränderungen in den kalorischen Werten der Kohlen. Für die Praxis können diese Modifikationen bei einer Dauer von 12 Monaten vernachlässigt werden. Indes sind doch Veränderungen vorhanden, u. man kann erwarten, daß diese bei längerer Dauer des Vers. oder bei noch stärkerer Zerkleinerung des Materials auch noch stärker hervortreten werden. Wie bei den Beobachtungen FAYOL's, war auch hier die Einw. der Luft energischer, als die des W. Indes läßt sich auch die Einw. der Luft sehr verringern, wenn die Kohle unter Verhältnissen lagert, unter denen sie sich nicht erwärmen kann. (Bull. Soc. Chim. Paris. [3.] 11. 619—22. 5/7.)

SACHSSE.

P. Dvorkovitz, Verbesserungen in der Fabrikation von Koks, Leuchtgas und Nebenprodukten und in Apparaten dafür. Die Kohle wird in Retorten von außen durch Generatorgas und von innen durch stark erhitztes Wassergas, Leuchtgas oder Dampf erhitzt, die für sich oder zusammen mit Luft in die Retorte eingeführt werden. Eine Kammer, die 5 Tonnen Kohle enthält, braucht einen in ihr Inneres eingeführten Gasstrom von 5000 Kubikfuß in der Stunde, mit einer Temperatur von 1200° F. Der Koks ist schwefelfrei, die äußere Hitze kann geringer sein als sonst, und der eingeführte Wasserstoff verwandelt den Stickstoff in NH_3 . Auch zur Gewinnung von Nebenprodd. aus bituminösen Stoffen kann das Verf. benutzt werden. (EP. 5546. 14/3. 1893. J. Soc. Chem. Ind. 13. 626. Juni.)

BODLÄNDER.

P. Dvorkovitz, Die Destillation von Torf. Der Hauptinhalt der Arbeit besteht in der Aufzählung der geologischen Hypothesen über die Entstehung des Torfs, in der Angabe von dessen Verbreitung in Irland und in der Beschreibung älterer Methoden zur Gewinnung von Koks oder anderen Prodd. aus Torf. Der Vf. schlägt vor, Koks, Teer und Gas aus Torf zu gewinnen, indem man denselben in Retorten einführt, die äußerlich durch Generatorgas erhitzt werden, und durch welche heißes Wassergas geleitet wird, das die gebildeten gasförmigen und flüssigen Prodd. schnell aus der möglichst niedrig erwärmten Retorte entfernt. Wichtig wäre es, Maschinen zu besitzen, die das im Torf enthaltene Wasser — 85—90% — vor der Verkohlung auspressen, weil mit dem Wasser auch viele Aschenbestandteile entfernt werden. Es liefern 100 Tle. trockener irischer Torf etwa 45 Tle. Kohle, 6 Tle. Paraffinöl, 1 Tl. Essigsäure, 0,7 Tle. NH_3 , 25 Tle. Gas und 22 Tle. Wasser. (J. Soc. Chem. Ind. 13. 596—607. 30/6. London. Section [4/6.*].)

BODLÄNDER.

Heinrich Tichauer, *Untersuchungen über Stickstoffgehalt und Ammoniakausbeute bei der trockenen Destillation verschiedener Brennstoffe*. (Schluß zu S. 260.) Die Unters. erstreckten sich auf jungen Torf, böhmische Braunkohlen, Saarkohle und englische Anthracitkohle. Die angeführten Stickstoffbestimmungen ergeben, daß der Stickstoffgehalt dieser Brennmaterialien, berechnet auf brennbare Substanz, sich in den Grenzen von 1—2%, bewegt, und daß derselbe von den älteren zu den jüngeren Brennstoffen successive steigt. Die GröÙe der Ammoniakproduktion bei der trockenen Dest. war, je nach der Art des Materiales, sehr verschieden; aus 100 g Substanz wurden zwischen 0,17—0,58 g Ammoniak gewonnen. Auch hier gaben die jüngeren Brennstoffe relativ größere Mengen von flüchtigem Stickstoff in Form von Ammoniak als die älteren. Bei der Verteilung des Gesamtstickstoffes ergaben sich zwischen dem flüchtigen und fixen Stickstoff ziemlich große Unterschiede. Im allgemeinen wurden aus 100 Tln. Stickstoff 13—24% Ammoniak erhalten, mit Ausnahme des Torfes, welcher eine Ammoniakproduktion von 35,7% zeigte. Was die Versuche zur Abscheidung des in dem Koks gebundenen Stickstoffes durch Behandlung mit Wasserdampf betrifft, so hat sich ergeben, daß man bei einer Temperatur von 800—900° C. bis zu 85% Ammoniak erhalten kann. Bedenkt man, daß gegenwärtig in den Leuchtgasfabriken oder Kokereien bei der trockenen Dest. der Steinkohle nur $\frac{1}{2}$ des Gesamtstickstoffes, also etwa 15% in Form von Ammoniak sich gewinnen lassen, so zeigen die vom Vf. erhaltenen Resultate, daß mittels Wasserdampf die Produktion an Ammoniak mindestens verdoppelt werden kann. Die in der Abhandlung eingehender dargelegte Methode könnte für den Großbetrieb, besonders in den sog. Destillationskokereien, welche für die Gewinnung der Nebenprod. eingerichtet sind, praktische Anwendung finden, indem man vor dem Ausstoßen des Kokskuchens einen Wasserdampfstrom durch den Ofen streichen lieÙe. Es wäre damit vielleicht ein Mittel gefunden, die Ausbeute an Ammoniak zu vermehren. (J. f. Gasbel. 1894. 381—85.)

MEYER.

N. Gréhan, *Verbrennungsprodukte des Leuchtgases im Argand- und im Auerbrenner*. Vf. führte die Verbrennungsprodd. des Argandbrenners, nachdem sie von ihrem CO₂-Gehalte durch Absorption befreit waren, 24 Stunden lang über glühendes Kupferoxyd, erhielt dabei aber nur sehr wenig CO₂. Die Verbrennungsgase des Argandbrenners enthalten also nur Spuren von C-haltigen Gasen, deren Menge man auf $\frac{1}{15000}$ schätzen kann. Nach seiner physiologischen Methode (93. I. 584) überzeugte sich dann Vf., indem er einen Hund die Verbrennungsprodukte atmen lieÙ, von der Abwesenheit des Kohlenoxyds. Mit dem Auerbrenner dagegen waren die Resultate andere, denn es wurde nach dem Überleiten der Verbrennungsgase über glühendes CuO viel CO₂ erhalten, die aus CH₄ oder CO stammen mußte. Die Menge dieser verbrennlichen Gase betrug $\frac{1}{1500}$ des ganzen Volums der Verbrennungsgase. Die physiologische Probe ergab einen sehr bedeutenden Gehalt an CO in diesen Gasen. Vom hygienischen Standpunkte aus hat man also das größte Interesse, die Verbrennungsprodukte des Leuchtgases, namentlich solche, die aus dem Auerbrenner stammen, nach außen abzuleiten. (C. r. 119. 147—48. [9/7.*].)

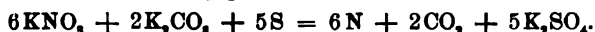
SACHSSE.

Oskar Guttman, *Die Fabrikation des rauchlosen Pulvers*. Die rauchlosen Pulver bestehen teilweise aus reiner Nitrocellulose, die in Lsg. gebracht und in verschieden geformte Stücke zerteilt wird. Für das französische Pulver dient ein Gemisch von Ä. u. A., für das deutsche Aceton als Lösungsmittel. Die Nitrocellulose ist meist Schießbaumwolle, selten Holznitrocellulose. Eine zweite Klasse rauchlosen Pulvers besteht aus Nitroglycerin und Nitrocellulose. Dazu gehört der Ballistit von NOBEL, der gleiche Teile beider Stoffe enthält und in Italien als Filit, in Österreich und für einige Waffen in Deutschland eingeführt ist, sowie der in England einge-

führte Cordit, der 58 Tle. Nitroglycerin, 37 Tle. höchstnitrierter Schießbaumwolle u. 5 Tle. Vaseline enthält, die in 19,2 Tln. Aceton gel. werden. Eine dritte Klasse von rauchlosem Pulver besteht aus nitrierten, aromatischen Kohlenwasserstoffen, wie Indurit, Dupontpulver und Rifeit, die aus unl. Nitrocellulose u. Nitrobenzin bestehen, sowie das Pulver von GUTTLE, welches durch Auflösung nitrierter Holzcellulose in geschmolzenem Dinitrotoluol bereitet wird. Die Nitrocellulose muß bei möglichst hohem Stickstoffgehalt, der bis zu 12,78% steigt, in Ätheralkohol löslich sein; doch ist es auch gelungen, die unl. Nitrocellulose in eine homogene Mischung mit Nitroglycerin zu bringen, durch Anwendung eines dritten, gemeinsamen Lösungsmittels, nach dessen Entfernung die Mischung homogen bleibt. Das Lösungsmittel kann selten wiedergewonnen werden; da ein Teil davon im Pulver zurückbleibt, ist die Beschaffenheit des Lösungsmittels, namentlich seine Freiheit von Säure u. anderen Verunreinigungen sehr zu beachten.

Der Vf. beschreibt eingehend die Vorrichtungen zum Vermischen der Nitrocellulose mit dem Lösungsmittel, sowie zur Herstellung von Stücken bestimmter Form durch Walzen oder Pressen, in welchen die teigartige Masse zu Platten oder Drähten geformt u. darauf zerschnitten oder gestanzt wird. Auch die Eigenschaften, die das Pulver je nach der Verwendung haben muß, werden besprochen. Das Pulver kommt in Körnern, kleinen Brocken, Würfeln oder drahtartigen Stücken zur Verwendung. Es ist meist wenig hygroskopisch. Wichtig ist es, daß manche Pulver beim Verbrennen salpetrige Säure entwickeln, die den Gewehrlauf angreift. Meist findet eine vollständige Verbrennung statt, und die Gase sind nicht nur rauchlos, sondern auch frei von riechenden Stoffen. Die scheinbare Dichte des rauchlosen Pulvers ist 0,40—0,55, die wirkliche 1,60. Die meisten rauchlosen Pulver sind nicht explosiv im eigentlichen Sinne des Wortes, sondern können nur mit einiger Schwierigkeit entflammt werden, so daß sie stark wirkende Zündmassen erfordern. (J. Soc. Chem. Ind. 13. 575—84. 30/6. Loudon. Section. [21/5.*]; DINGL. Pol. J. 75. 93. 111—14.) BODL.

Angelo Angeli, Neue explosive Mischung. Erwärmt man ein Gemisch von K-Nitrat, K-Carbonat und Schwefel, so schm. dasselbe zunächst zu einer braunen M. und explodiert dann auf das heftigste. Als Gleichung für diesen Vorgang wird gewöhnlich in den Lehrbüchern angegeben:



Auch ein Gemisch von K-Nitrat u. Na-Hyposulfit explodiert in ähnlicher Weise beim Erhitzen. Vf. hat nun gefunden, daß in diesen Gemischen die Nitrats mit gleichem Erfolge durch Nitrite ersetzt werden können. Die Nitrite wirken sogar kräftiger als die Nitrats, denn manche Mischungen mit Nitraten zersetzen sich, ohne zu explodieren, während sie mit Nitriten kräftig explodieren. Ein Beispiel hierfür ist folgendes. Ein Gemisch von Na-Sulfocyanat mit K-Nitrat schm. beim Erwärmen und zersetzt sich dann unter schwacher Entflammung. Wendet man dagegen Nitrit an, so erfolgt eine außerordentlich heftige Explosion. Erhitzt man das oben erwähnte Gemisch von K-Nitrat, K-Carbonat u. Schwefel, so schmilzt dasselbe zunächst, und hierbei muß das Carbonat wenigstens zum Teil in Sulfid umgewandelt werden. Vf. nimmt nun an, daß in einer zweiten Phase der Rk. die Sulfide reduzierend auf das Nitrat einwirken und dasselbe in Nitrit verwandeln.

Dieses verschiedene Verhalten der Nitrats u. Nitrite ist um so bemerkenswerter, weil die Nitrite ein Atom O weniger enthalten. Vf. erinnert daran, daß zwischen den Chloraten und Hyperchloraten ein ähnliches Verhältnis besteht, denn während jene sehr leicht explosiv sind, sind es diese weit weniger. Verss. über die relative Kraft von Gemischen mit Nitraten oder Nitriten hat Vf. noch nicht ausführen können. Die Rechnung ergibt dagegen folgendes, wenn man die nachstehenden beiden Gleichungen zu Grunde legt:



Danach würde 1 g Nitratpulver 582 cal. u. 1 g Nitritpulver 521 cal. entwickeln, und das Nitratpulver wäre somit stärker. Indes ist die entwickelte Wärme nicht immer der Kraft eines Explosionsmittels proportional, denn aufer auf die Wärme und auf die Volumänderung kommt sehr viel auf die Geschwindigkeit der Explosion an. Vf. verweist außerdem auf die Lehre BERTHELOT's und anderer von den Explosionen verschiedener Ordnung und sucht diese auf seine Gemische anzuwenden. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5.] 3. I. 510—14. [20/5.*]) SACHSSE.

Patente.

Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co., Elberfeld, Darstellung benzylierter Azofarbstoffe. Die Amidoazofarbstoffe der allgemeinen Formel $\text{NH}_2-\text{R}-\text{N}=\text{N}-\text{R}'$ lassen sich durch Behandeln mit Benzylchlorid in alkal. Lag. in Benzylsubstitutionsprodukte überführen, welche sich von den nicht benzylierten Farbstoffen hauptsächlich dadurch unterscheiden, daß sie auf Wolle rein blaue Nüancen liefern, während die ersteren rotviolette Färbungen erzeugen. Die Amidoazofarbstoffe lassen sich in bekannter Weise unter Verwendung von nitrierten oder acetylierten Diazoverbindungen herstellen. Der Benzylrest tritt teils in die Amido-, teils in die Sulfogruppe. (Pbl. 15. 419. DRP. 74 699. 5/5. 93.)

Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co., Elberfeld, Darstellung alkylierter stickstoffhaltiger Alizarinfarbstoffe. Werden die α -Amidoverbindungen der Oxyanthrachinonfarbstoffe (α -Amidoalizarin, α -Amidoflavopurpurin, α -Amidoanthrapurpurin, a. Patentschriften Nr. 66 811, Nr. 70 515, Nr. 74 598 mit Halogenalkylen in alkoh. Lag. bei höherer Temperatur (150°) behandelt, so entstehen alkylierte Verbb., welche Beizen in bedeutend blauerem Tönen anfärben als die Ausgangsprodukte. (Patentbl. 15. 489. DRP. 75 076. 25/2. 93.)

Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co., Elberfeld, Darstellung einer α -Amidodioxynaphtalinsulfosäure aus α -Naphtylamin- α,β,β -trisulfosäure. Die α -Naphtylamin- α,β,β -trisulfosäure liefert beim Verschmeizen mit Alkali nach dem Verfahren des Patentes Nr. 69 722 die α,α -Amidonaphtoldisulfosäure. Wird diese bei höherer Temperatur mit nicht zu verdünnter Alkalilauge weiter erhitzt, so gelingt es, noch eine zweite Sulfogruppe, ohne Abspaltung der Amidogruppe, durch Hydronyl zu ersetzen; man gelangt so zu einer α -Amidodioxynaphtalinmonosulfosäure. Diese Säure liefert beim Kombinieren mit Diazoverbb. klare fuchsinrote bis violette Farbstoffe; ihre alk. Lsgg. fluoreszieren rotviolett; die Diazoverb. ist gelb und kristallisiert in einen, goldgelben Nadeln. (Patentbl. 15. 490. DRP. 75 097. 27/2. 91.)

A. Leonhardt & Co., Mühlheim i. H., Darstellung blauer basischer Farbstoffe aus Nitrosodialkyl-m-amidophenol u. m-Diaminen der Benzolreihe. Während Nitrosodialkyl-m-amidophenole mit Monaminen der Benzolreihe gar nicht oder nur in untergeordneter Menge Farbstoffe der Oxazinreihe liefern, vereinigen sich jene Nitrosoverbindungen leicht mit m-Diaminen. Die Farbstoffbildung erfolgt beim Erwärmen der jeweiligen Komponenten in einem geeigneten Lösungsmittel (Spiritus, Eisessig). Aus der wss. Lag. der Rohfarbstoffe werden Verunreinigungen durch fraktionierte Fällung mit Natriumacetat entfernt. Die erhaltenen Farbstoffe sind basischer, zum Teil sogar stark basischer Natur, so daß ihre Lsgg. durch Natriumacetat oder Soda nicht oder nur partiell gefällt werden. Ihre Chlorhydrate, bezw. Chlorzinkdoppelsalze l. sich leicht in W. auf. Durch beide Eigenschaften unterscheiden sich die Farbstoffe von dem aus α -Naphtylamin u. Nitrosodiäthyl-m-amidophenol hergestellten Nilblau der Patentschrift Nr. 45 268. In einer Tabelle werden die Reaktionen für 23 hierher gehörige Farbstoffe angegeben. (Patentbl. 15. 380. DRP. 74 690. 16/11. 90.)

A. Leonhardt & Co., Mühlheim a. M., *Darst. blauer basischer Farbstoffe aus Dialkyl-m-amidophenolen.* Die Farbstoffe des Hauptpatentes werden auch erhalten, wenn man die Nitrosoverbb. der Dialkyl-m-amidophenole durch Azofarbstoffe aus den Dialkyl-m-amidophenolen ersetzt. (Patentbl. 15. 489. DRP. 75 018. 11/11. 92. — Zus.-Pat. zu 74 690. 16/11. 90. — Vorstehend.)

A. Leonhardt & Co., Mühlheim i. H., *Darstellung blauer basischer Farbstoffe aus Nitrosodialkyl-m-amido-p-kresol und Diaminen der Benzolreihe.* Ersetzt man in dem Verfahren der Patentschrift Nr. 74 690 das Nitrosodialkyl-m-amidophenol durch Nitrosodimethyl-m-amido-p-kresol, so erhält man Farbstoffe von ganz ähnlichen Eigenschaften. Statt der m-Diamine lassen sich auch p-Diamine der Benzolreihe verwenden. (Patentbl. 15. 465. DRP. 74 918. 25/3. 92.)

G. Tobias, Berlin, *Darstellung von β -Naphthylamin, $\beta_1\alpha_1$ -Naphthylaminsulfosäure und β -Naphthylsulfaminsäure aus $\beta_1\alpha_1$ -Naphtholsulfosäure (β -Naphthylschwefelsäure).* Die von ARMSTRONG (Ber. 25. S. 202) und NIETZKI (ebend. S. 305) durch Einw. überschüssiger Schwefelsäure auf fein verteiltes β -Naphtol dargestellte Säure ist nicht als Naphthylschwefelsäure, sondern als eine β_1 -Naphtol- α_1 -sulfosäure aufzufassen. Behandelt man die Säure mit der 4- bis 5-fachen Menge 15 proz. Ammoniakw. 12 Std. bei 210°, so erhält man ein Gemenge von β -Naphthylamin und β -Naphthylaminsulfosäure; die letztere erleidet beim Erh. ihrer trockenen Salze auf ca. 230° eine Umlagerung unter Bildung von naphthylsulfaminsäuren Salzen. Diese Salze spalten leicht Schwefelsäure ab und können z. B. zur Erzeugung unlöslicher Farbstoffe auf der Faser an Stelle von β -Naphthylaminsalzen Verwendung finden. (Patentbl. 15. 465. DRP. 74 688. 19/2. 93.)

K. Oehler, Offenbach a. M., *Darstellung von α -Naphtholdisulfosäuren aus α -Chlor-naphtalindisulfosäuren.* Die Disulfosäuren des α -Chlornaphtalins werden beim Erh. mit konz., wss. Legg. der fixen Alkalien in α -Naphtholdisulfosäuren übergeführt. Das Verf. wurde bisher auf die durch Sulfurierung von α -Chlornaphtalin mit rauchender Schwefelsäure von 20% Anhydridgehalt entstehende α -Chlornaphtalindisulfosäure angewendet, sowie ferner auf deren Isomere, welche durch Sulfurieren von α_1 -Chlornaphtalin- α_2 -sulfosäure bei niedriger Temp., sowie durch Behandlung von α_1 -Chlornaphtalin mit 66° Schwefelsäure bei 180—190° erhalten werden können. Die dargestellten α -Naphtholdisulfosäuren lassen sich zur Herstellung von Azofarbstoffen, Naphtolgelb S etc. verwenden. (Patentbl. 15. 419. DRP. 74 744. 22/1. 93.)

F. Fiebig, Steinau a. O., *Darstellung eines das Durchschlagen des Öles durch die Politur verhindernden Schleiföles.* Ein das Durchschlagen des Öles durch die Politur verhinderndes Schleiföl erhält man durch Mischung und Erhitzung von etwa 250 g Firnis, etwa 75 g Bernsteinlack, etwa 50 g Terpentin und etwa 25 g Siccativ unter Zusatz von etwas Alkannawurzel. (Patentbl. 15. 380. DRP. 74 568. 18/4. 93.)

E. Berger, München, *Darstellung haltbarer Malereien auf Kalkgrund mittels Wachs- und Fettseifen.* Auf einen durch Schlagen mit hölzernen Klopfern gleichmäßig verdichteten gewöhnlichen oder polierten Grund, bestehend aus mehr oder weniger feinem Quarzsand, Marmorsand und Kalkhydrat, werden die Farben mittels eines aus einer wässrigen Emulsion von 90 Tln. Wachsseife und 10 Tln. Fettseife bestehenden Bindemittels aufgetragen. Nach dem Malen werden diese Farben durch Erwärmen mittels eigens konstruierter Apparate erhitzt und infolge einer hierbei stattfindenden chemischen Verbindung der fetten Säuren mit dem unterliegenden Kalk in innige Verbindung mit dem Untergrunde gebracht. (Patentbl. 15. 364. DRP. 74 339. 8/7. 93.)

A. Schneller u. W. J. Wisse, Amsterdam, *Gewinnung von Ruß aus Kohlenstoffverbindungen.* Durch Anwendung elektrischer Ströme von sehr hoher Spannung (10 000—40 000 Volt) gelingt es, gasförmige, flüssige und feste KW-stoffe oder deren Verbb. zu zers. und die Kohle in feinsten Verteilung auszuscheiden. Man bringt die zu zersetzenden KW-stoffe oder die Verbb., aus welchen die Kohle auszuscheiden ist, seien dieselben nun gasförmig, flüssig oder fest, in einem Behälter unter, welcher mit zwei Elektroden oder den Enden elektrischer Leitungen ausgerüstet ist. In die Leitung wird dann irgend ein Stromerzeuger für hohe Spannung eingeschaltet. Man muß das

Ganze so einrichten, daß die elektrische Entladung quer durch die M. der KW-stoffe oder deren Verbb. unter Ausschluss der Luft oder anderer die Verbrennung befördernden Stoffe stattfindet. Der Apparat, in welchem der Prozess vor sich geht, besitzt an seinem Boden eine Ableitung nach einem Sammelgefäß, das mit einer Pumpe in Verb. steht, welche die mit Zersetzungsprod. gemischte Fl. beständig absaugt und nach einer Dampfprelle drückt. Am Ausgang der Dampfprelle befindet sich wieder ein Sammelgefäß, welches zur Abkühlung der Fl. dient, welche nun von neuem wieder in den oberen Teil des Zersetzungsapparates eingeführt wird. Hierdurch kann ein beständiger Kreislauf für eine bestimmte Menge von Rohmaterial erzielt werden, in der Weise, daß aller zersetzbarer Kohlenstoff ausgeschieden wird, wodurch z. B. aus Rohpetroleum als Zersetzungsprodukt Kienrufs gewonnen wird. (Patentbl. 15. 364. DRP. 74 270. 8/1. 93.)

G. Goldschmidt, Berlin, Verflüssigung und Haltbarmachung von tierischem Leim. Zu dem mit der erforderlichen Menge W. übergossenen Leim giebt man Ammoniumsulfocyanat in einer Menge von 5—7% vom Gesamtgewicht der M. Als dann wird der Leim durch Erwärmen gel. und einige Tage kalt stehen gelassen, wobei er von selbst zerfließt. Der so hergestellte Leim bleibt flüssig und schimmelt nicht, da der Zusatz von Rhodanatz zugleich antiseptisch wirkt. (Patentbl. 15. 380. DRP. 74 575. 20/6. 93.)

Steinan, Nürnberg, Darstellung einer aus Schwefelcalcium und schwefelsaurem Kalk bestehenden weißen Farbe. Eine Schwefelcalciumslg., welche durch Kochen von 1 Tl. Schwefelblumen mit 1 Tl. Ätzkalk in 20 Tln. W. erhalten wurde, wird mit Zinkvitriolslg. bei 44° gefällt u. der Nd. auf 250—300° erhitzt. Die so erhaltene „Sulfohone“ soll weicher u. geschmeidiger sein als die mit Schwefelbarium erhaltene „Lithopone“. (Patentbl. 15. 380. DRP. 74 591. 18/10. 93.)

Aktiengesellschaft Dynamit Nobel, Wien, Nitrierung von Cellulose. Zur schnelleren und gleichmäßigeren Nitrierung evakuiert man das mit der Cellulose beschickte Nitriergefäß und ersetzt fortwährend einen Teil der gebrauchten Säure durch neu zuströmende, wodurch die Temperatur in günstiger Weise herabgesetzt und die Nitrierung gleichmäßig bewirkt wird. Die Zu- und Abführung der Säure erfolgt in der Weise, daß man das Nitriergefäß an der Zu- u. Abflußstelle mit dem Vakuum verbindet, so daß die Fl. sowohl in dem einen Sinne wie im entgegengesetzten durch geeignete Höherstellungen in üblicher Weise bewegt wird. (Patentbl. 15. 504. DRP. 74 736. 5/5. 93.)

R. Arens, Forchheim, Bayern, Apparat zum Entfetten von Knochen. Bei der Extraktion der Knochen mit Tetrachlorkohlenstoff zeigt sich, daß die extrahierten Fette schwarz oder tief braun gefärbt werden. Es rührt dies von dem Gehalte des technischen Tetrachlorkohlenstoffes an Schwefelkohlenstoff her, welcher mit dem in alten Knochen vorhandenen Ammoniak sulfocarbonsaure Salze bildet, welche zur Entstehung dunkelgefärbter Schwefelverbb. Veranlassung geben. Diese Nachteile werden nun in der Weise vermieden, daß die Entfettung in einem offenen, mit zwei Siebböden und aufgesetztem Kühler versehenen Extraktionsgefäß vorgenommen wird, in welchem das Kühlwasser die zu extrahierenden Knochen samt dem Lösungsmittel überdeckt. Die bei der Erhitzung des Lösungsmittels aus den Knochen ausgetriebenen Ammoniakdämpfe bilden mit der ausgetriebenen Luft Blasen, welche in der Fl. emporsteigen und den Chlorkohlenstoff mit sich reißen. Um nun diese Luft, Ammoniak und Tetrachlorkohlenstoff enthaltenden Blasen in ihre Bestandteile zu zerlegen, sind in dem Kühler spiralförmige u. unter sich durch feine Siebe verbundene Scheidewände angeordnet, an welchen sich die Blasen stoßen. Hierbei wird, unter Mitwirkung des auf den Scheidewänden herabrieselnden Kühlwassers, der Chlorkohlenstoff in Form von spezifisch schweren Öltröpfchen niedergeschlagen und dem Extraktionsgefäß wieder zugeführt, während die Luft entweicht, u. das Ammoniak sich im Kühlwasser auflöst. (Patentbl. 15. 466. DRP. 74 432. 21/10. 92.)

- | | | | |
|------------------------|--------------------------|-----------------------|---------------------------|
| Colson, A. 353. | Guttmau, O. 396. | Luggin, H. 353. | Sabatier, P. 360. |
| Commerell, O. 373. | Guyot, A. 368. | Lyons, R. E. 369. | Sansone, A. 392. |
| Deninger, A. 372. | Haddon, A. 394. | Mackenzie, W. C. 388. | Scheibler, C. 360. |
| Doebner, O. 377. | Haller, A. 368. | Manasse, O. 376. | Senninger, H. 371. |
| Donath, E. 358. | Hanttsch, A. 372. | Manfeld 387. | Seubert, K. 360. |
| Dvorkovitz, P. 395. | Herfeldt, G. 359. | Marchlewski, S. 360. | Smith, R. G. 385. |
| Eberhardt, C. 370. | Hoff, J. H. v. 357. | Martenson, J. 384. | Stoermer, R. 382. |
| Einhorn A. 365. 367. | Kahlbaum, G. W. A. 356. | Matignon, C. 355. | Tanret 360. |
| Ephraim, I. 381. | Kallbrunner, H. 392. | Meissl, E. 385. | Thierfelder, H. 360. |
| Erlenmeyerjun, E. 363. | Klobb, T. 363. | Michaelis 368. | Tichauer, H. 396. |
| Fischer, E. 360. | König, J. 382. | Millan, W. G. M. 391. | Töhl, A. 382. |
| Flügge, C. 385. | Komarowsky, A. 362. | Miolati, A. 357. | Vaubel, W. 394. |
| Fraenkel, C. 382. | Kosmann 389. | Möhlau, R. 372. | Walther, R. 372. |
| Fraum, F. 382. | Kosmann, B. 359. | Moor, C. G. 387. | Weinlig, K. 359. |
| Freund, S. 354. | Kostanecki, St. v. 362. | Naylor, W. 382. | Welter, A. 370. |
| Friedrichs, F. 361. | 378. | Nevinny, J. 388. | Werner, A. 357. |
| Gattermann, L. 359. | Krafft, F. 369. | Niehls, W. 390. | Wiesengrund, B. 391. |
| 361. | Küster, F. W. 355. | Offermann, H. 377. | Will, H. 292. |
| Gawalowski, A. 389. | Lambert, A. A. 383. | Paal, C. 371. 373. | Willgerodt, C. 374. |
| Gilchrist, P. S. 389. | Liebermann, C. 375. 382. | Plarmain, T. H. 387. | Willstätter, R. 365. 367. |
| Göttig, C. 392. | Lintner jun. C. J. 394 | Prior, E. 393. | Windisch, W. 394. |
| Goldschmidt, C. 381. | Lippmann, E. O. v. 392. | Renard, A. 361. | Wirkner, C. G. v. 356. |
| Goldschmidt, H. 354. | Locher, J. 363. | Rubricius, H. 390. | Wislicenus, W. 376. |
| 361. | Losanitsch, S. M. 388. | Rügheimer, L. 379. | Wohl, A. 371. |
| Gréhant, N. 396. | Ludwig, E. 385. | Rupe, H. 376. | Wolff, L. 374. |

Aufnahme von Inseraten - Annahme bei Rudolf Mosse
Annoncen-Expedition
für sämtliche Zeitungen
Deutschlands u. d. Auslandes.

Hamburg, Berlin, Breslau, Chemnitz, Köln a. Rh., Dresden, Frankfurt a. M., Leipzig, Magdeburg, Mannheim, München, Nürnberg, Prag, Stuttgart, Wien, Zürich, London.

Anzeigen.

Insertions-Gebühren
für die
60 mm breite Petitzeile
20 Pfennige.

Platinschmelze und Platinaffinerie

der Tentelew'schen chemischen Fabrik bei St. Petersburg. [140

Chemisch reines Platin in Barren, Blech, Draht (hart oder weich), Tiegel, Schalen, Konzentrationsgefäße für Schwefelsäure und sonstige Geräte, auch nach Zeichnung.

Platinbruch wird in Zahlung genommen. — Adresse:

Tentelew'sche chemische Fabrik, St. Petersburg.

Erklärung.

[152

Um Irrthümern vorzubeugen, erkläre ich, daß ich Niemanden autorisiert habe, für Creolin Flugblätter noch sonstiges Reklame-Material zu verteilen.

Ich bemerke ferner, daß weder ich, noch meine Compagnie, irgend welche Beziehungen zu einer neuerdings aufgetauchten **British Creoline Company** haben, deren Veröffentlichungen größtentheils aus früheren Zirkularen meiner Firma entnommen sind, wie denn auch die in Bezug genommenen Sachverständigen-Gutachten lediglich für das von mir geführte Creolin erteilt worden sind. Solches Verfahren indes muß — um mich gelinde auszudrücken — das Publikum irreführen. — Ich erkläre ferner, daß weder diese neue Company noch überhaupt dritte berechtigt sind in England das Wort **Creolin** zu führen und behalte ich mir alles Weitere vor.

Schließlich erkläre ich, daß im Vertrieb von **Creolin-Pearson** keine Veränderungen stattgefunden haben, noch stattfinden werden. Dieses Präparat kann nach wie vor von allen Grossisten und den bekannten Stellen bezogen werden.

William Pearson, Hamburg.

Jute-Sackband,

4 fach bis 6 fach à 60 Pf. per Kilogr., 8 fach
bis 11 fach à 65 Pf. per Kilogr.

Sackcordel,

gute, starke Qualität à 75 Pf. per Kilogr.

Plombenschnur

zum Zubinden der Säcke, welche plom-
biert werden sollen, à 100 Pf. per Kilogr.

Näh-Bindfaden

zum Zunkhen der Säcke à 110 Pf. per
Kilogr. liefern als Spezialität [138]

Brüder Holtschmidt,
Braunschweig. 67.

Mit Register über ca. 5000 Artikel

Gebunden Preis M. 6.—	C. Arnold, Repetitorium der Chemie. 6. Auflage.	Hamburg Leop. Voss.
--------------------------------	---	------------------------

Kurzes chemisches Handwörterbuch.

Japanlackfarbe,

peinture brillante du Japon,
schützt Holz und Metalle gegen atmo-
sphärische Einflüsse besser als Ölansrich
oder Lacküberzug. [113]

Societät Molijn & Co., Rotterdam.

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg, Hohe Bleichen 34.

Das mikroskopische Gefüge der Metalle und Legierungen.

Vergleichende Studien

von

H. Behrens,

Professor an der Polytechnischen Schule in Delft.

Mit 3 Figuren im Text und 123 Figuren auf 16 Tafeln.

1894. Preis gebunden M. 14.—.

„Universal“-Knet- und Misch-Maschine.

Patent Werner-Pfleiderer.

[93]



Schutzmarke.

Beste Maschine für alle in der chemischen, phar-
mazeutischen und keramischen Industrie vorkom-
menden Mischungen, Knetungen, Malazierungen,
Incorporierungen, Emulsionen etc.

Ferner Spezialitäten:

Walzwerke, Pressen, Pillenmaschinen,
Siebmaschinen etc.

Werner & Pfleiderer,

Cannstatt — Berlin — Wien — Paris — London.

Pa. Referenzen. Patente in allen Ländern.

69 nur höchste Auszeichnungen. Chicago 1893: 2 Medaillen, 6 Diplome.

Prospekte gratis und franco. Versuche werden kostenlos vorgenommen.

Central-Blatt.

Vollständiges Repertorium
für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie.

Redaktion: Professor Dr. Rudolf Arendt
in Leipzig-Gohlis, Sidonienstrasse 7, I.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Dr. G. BODLÄNDER in Clausthal i/H. — Dr. E. FROMM in Freiburg i. B. — Dr. HEFELMANN in Dresden. — Prof. Dr. JANEGER in Agram. — Dr. RICH. JOS. MEYER in Berlin. — Dr. F. MUHLERT in Prag. — Prof. Dr. W. NERNST in Göttingen. — Prof. Dr. F. NIES in Hohenheim. — Prof. Dr. R. SACHSE in Leipzig. — Dr. A. SAUER in Heidelberg. — Dr. V. WACHTER in Nördlingen. — Dr. A. WIHTOL in St. Petersburg.

Verlag von LEOPOLD VOSS in HAMBURG, Hohe Bleichen 34.

LV. Jahrgang (IV. Folge. VI. Jahrgang) Band II.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände.

Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben. Preis des Bandes 30 Mark.

Inhalt: Apparate. Max Kaehler, Filterplatten 401. — C. Schall, Zur Dampfdruckbestimmung etc. 401. — Emile Aubin, Neuer Muffelofen 402. — C. Maull, Verschlussvorrichtung für Flaschen 402.

Allgemeine und physikalische Chemie. Franz Streintz, Thermochemische Vorgänge im Sekundärelemente 403. — Percy Frankland u. John Mac Gregor, Beobachtungen über den Einfluss der Temperatur auf die optische Aktivität der Flüssigkeiten 403; Das Maximum der Molekularablenkung in der Reihe der Äther der aktiven Diacetyl-glycerinsäure 404. — A. Le Bel, Veränderung des Rotationsvermögens etc. 404. — Simon, Rotationsvermögen des Pyruvinsäure- und Milchsäureamyläthers 404. — Georg Cohn, Regelmäßigkeiten von Siede- und Schmelzpunkten 405. — W. Meyerhoffer, Über reziproke Salzpaare 405. — T. E. Thorpe u. T. W. Rodger, Die vermeintliche Beziehung zwischen der Löslichkeit eines Gases und der Zähigkeit des Lösungsmittels 406. — Gustav Jäger, Innere Reibung der Lösungen 406. — Th. Ewan, Über den osmotischen Druck von Lösungen von endlicher Konzentration 406. — W. Löb, Über Molekulargewichtsbestimmung von in Wasser löslichen Substanzen etc. 406. — W. Ramsay, Über den kritischen Zustand 407.

Anorganische Chemie. K. Elbs, Einige zu Vorlesungsversuchen geeignete Reaktionen überschwefelsaurer Salze 407. — Maumené, Zusammensetzung des Wassers 408. — Henry Moissan, Unters. über Chrom 408. — Margaret D. Dougal, Eine Probe alten schottischen Eisens 409. — H. Stockmeier, Merkwürdige Bildung der grauen Modifikation des Zinnes 409. — P. Schottländer, Über kolloidales Gold 409. — L. Pigeon, Unters. über einige Haloidsalze des Platins 410. — J. B. Hannay, Die Reaktion zwischen dem Sulfid mit dem Sulfat und dem Oxyd des Bleies 410. — Wilhelm Minor, Verfahren zur Herstellung von Bleisuperoxyd 412.

Organische Chemie. C. A. Bischoff, Ergebnisse der Studien über die Derivate der ein- und zweibasischen α -Oxysäuren 412. — H. Causse, Synthese der Mesoxalsäure 416. — H. J. H. Fenton, Die Oxydation von Weinsäure in Gegenwart von Eisen 416. — G. Carrara, Selenetine 416. — F. Chancel, Derivate der Propylamine 417. — E. Fleurent, Amidosäuren bei der Spaltung vegetabilischer Proteinsubstanzen 417. — Johannes Thiele und Arthur Lachman, Über das Nitramid 418. — H. v. Pechmann, Über Diazomethan 418. — A. Combes, Synthese von Hexamethylenderivaten 419. — C. U. Zanetti u. E. Levi, Synthese von Pyrrolverb. aus Nitrosoketonen 420. — L. Knorr, Über Tautomeriefälle in der Pyrazolreihe 421. — Ludwig Knorr, Untersuchungen in der Pyrazolreihe 422. —

L. Knorr und J. Macdonald, Über das 3(5)-Methylpyrazol 425. — C. J. Lintner, Über den Abbau der Stärke durch Diastase 426. — W. Vaubel, Der Benzolkern 427. — Stohmann, Über die Konstitution des Benzols 428. — E. Barral, Chlorierung des Phenols 428. — Et. Barral, Darstellung von Tetrachlorchinon aus Hexachlorphenol 428. — Giacomo Ciamician und Paolo Silber, Synthese des Benzophylorocitrimethyläthers 428. — S. Dzierzowski, Zur Kenntnis der aus Phenolen u. halogensubstituierten Fettsäuren erhaltenen Ester und Ketone 428. — R. Möhlau, Über Formofluorescein 429. — A. Haller und A. Guyot, Dimethyl- u. Diäthylamidobenzoylbenzoesäure 429. — L. Knorr, Kondensation von Methylhydrazin mit β -Diketonen 430. — George D. Rosengarten, Kondensation von Hydrazin mit Acetylacetonestiger etc. 431. — Benno Öttinger, Kondensation von Hydrazin mit Dimethylacetylaceton 432. — B. Sjellema, Kondensation von Hydrazin mit Benzoylacetone etc. 432. — O. Widman, Die Einwirkung des Cyans auf α -Acidylphenylhydrazide 433. — Attilio Purgotti, 2,4-Dinitrophenylhydrazin 433. — Deagrez, Synthese des Benzonitrils 434. — Guido Pellizzari, Guanazid etc. 435. — Adolf Baeyer, Ortabestimmungen in der Terpenreihe 435. — N. Tarugi, Nitrocampher 437. — A. Philips, Über Anthrapyridinchinon 437. — W. Marekwald, Über Chinopyridine 438; Über Amido- und Nitroderivate des Pyridins 438. — S. Dzierzowski, Kondensationsprodukte von Salicyl- und o-Oxybenzaldehyd mit Chinaldin 439. — A. Ehrenberg, Alkaloide der Calabarböhnen 439. — Alfred Einhorn u. Hans His, Über einige in der Benzoylgruppe substituierte Cocaine 439. — Alfred Einhorn u. Edwin Stanton Faust, Über Rechtscocaine, welche in der Benzoylgruppe substituiert sind 440. — Schimmel, Lavendelöl 440. — F. Meißner, Das Öl von Erigeron Canadense 440.

Gärungschemie und Bakteriologie. Adrian J. Brown, Der spezifische Charakter der Gärungsthätigkeit der Hefezellen 441. — Th. Kyll, Die Technik der Bakteriologie bei Wasserunters. 441. — L. Grimbert, Über die Sterilisation des Wassers 441. — F. Hüppe und A. Fajana, Über Kulturen im Hühnerel etc. 441. — J. de Han und A. C. Huyase, Die Koagulation der Milch durch Cholerabakterien 442. — Goldstein, Zerlegung des Wasserstoffsperoxydes durch Fermente 442.

Mineralogische und geologische Chemie. J. W. Retgers, Thalliumsilbernitrat als schwere Schmelze zu Mineraltrennungen 442. — A. Pelikan, Über Göthit etc. 443. — H. Laube, Vorkommen von Baryt und Hornstein etc. 443. — E. v. Fedorow, Mineralogisches aus dem nördlichen Ural 443. — E. Hussak, Über Brasilit 444. — R. Brauns, Berichtigung 444. — A. Baltzer, Die Etna-Eruption von 1892. — A. Dannenberg, Studien an Einschlüssen etc. 446. — T. E. Thorpe, Die Mineralwässer von Cheltenham 447.

Analytische Chemie. P. A. Boersma, Über einige Indikatoren 447. — C. Guldensteeden Egeling, Unters. des Harns auf Aceton 447. — H. Thomälen, Über die von Büdorff empfohlenen Methoden der quantitativen Analyse durch Elektrolyse 448. — Bredow, Titration mit Fehling'scher Lösung 448. — Heinrich Král, Zur Titration mit Fehling'scher Lösung und zur Erzielung klarer Filtrate bei dieser Arbeit 448. — C. Meineke, Unterschwefligsaures Natrium als Urmaß der Jodometrie 448. — C. Müller, Methode der Unters. von Getreidefrüchten 448. — E. Pollacci, Empfindliche Reaktionen zum Nachweis des Jodes in löslichen Jodiden 448. — Bredow, Bestimmung des Stickstoffs im Chilesalpeter etc. 449. — F. Strohmeyer, Feststellung der gesättigten Fehlergrenze für die Stickstoffbestimmung etc. 449. — L. M. Dennis und B. S. Cushman, Analytische Eigenschaften von Eisenphosphid und -phosphat 449. — Hanns von Jüptner, Die Eggertz'sche Phosphorprobe 449. — G. Lunge und A. Lwoff, Bestimmung von Kohlenstoff in Stahl etc. 450. — Carl Kippenberger, Kritische Studien der Methoden der Kohlensäurebestimmung 451. — Analyse titanreicher Eisenerze 451. — Franz Meyer, Zur Wertbestimmung des Zinkstaubs 452. — Knieder, Kolorimetrische Kobaltbestimmung etc. 452. — Mengin, Trennung und Bestimmung von Zinn etc. 452. — G. Gaglio, Über die Erkennung der Quecksilberdämpfe in der Luft etc. 452. — Vietor Vedrödi, Die Erkennung und Beurteilung des echten Zwetschenbranntweins 452. — E. Ludwig, Leicht ausführbare Methoden der Nachweisung von Teerfarbstoffen etc. 453. — Quirini, Ein verlässliches Reagens auf Zucker im Harn 453. — Focke, Zum Nachweis kleiner Mengen Zucker im Harn 453. — George Johnson, Über häufige Fehlerquellen beim Nachweis des Zuckers im Harn 453. — Br. Bizzari, Nachweis von Zucker im Harn 454. — C. Killing, Zur gewichtsanalytischen Bestimmung reduzierenden Zuckers etc. 454. — Em. Deltour, Chemische Analyse des Honigs 455. — Sigmund Neumann, Zur Kontrolle der Requisiten für die Polarisation des Rohrzuckers 455. — M. Nevole, Bestimmung der Alkalinität in Rohrzuckern 456. — E. Salkowski, Bestimmung der Harnsäure etc. 456. — O. Rösler, Volumetrische Eiweißbestimmung im Harn 456. — Wm. Chattaway, T. H. Pearmain und C. G. Moor, Über Valenta's Essigsäureprobe 457. — E. W. T. Jones, Trübungstemperatur von Ölen und Fetten mit Eisessig 457. — Josef Zehenter, Fettbestimmung in der Milch mittels Zentrifugalkraft etc. 458. — Frédéric Seiler und Robert Heuss, Über Butterunters. 459. — M. Kühn, Versuche über Konservierung der Milch für analytische Zwecke 460. — Allerton S. Cushman, Der Nachweis etc. des Strychnins im Leichnam 461. — P. Kulisch, Unters.

Apparate.

Max Kaehler, Filterplatten. Vf. verbessert die Filterplatten von O. N. WITT dadurch, daß er an dem seitlichen Rand derselben eine Rinne anbringt, in welcher sich ein Gummiring befindet. Hierdurch wird auch bei ungenauen Trichtern ein guter Verschluss hergestellt. Eine andere Verbesserung beruht darauf, daß ein in der Mitte der Platte angebrachter Glasstab in das Trichterrohr hineinragt u. so zur Führung der Platte dient. (Chem.-Ztg. 18. 72; Viertelj. Fortschr. Chem. Nahrungsm. 9. 148.)

FROMM.

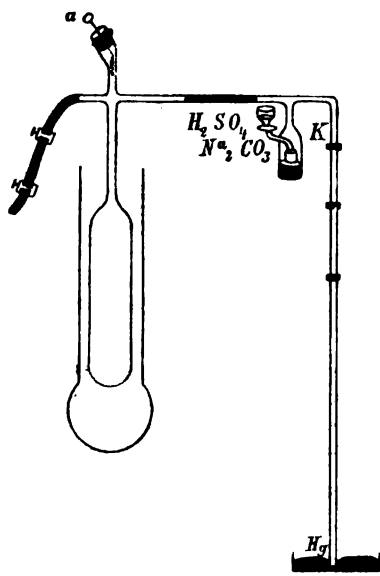


Fig. 22.

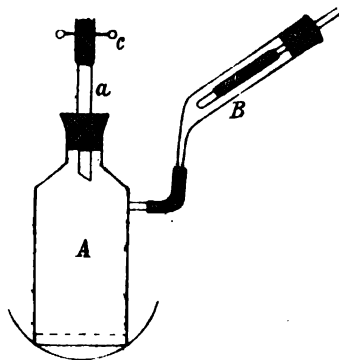


Fig. 23.

C. Schall, Zur Dampfdichtebestimmung und über ein Verfahren, ohne Luft- und Wasserluftpumpe zu evakuieren. Vf. verbessert seine früher (92. I. 577) beschriebene Dampfdichtebestimmungsmethode dadurch, daß er das Sodazersetzungsgefäß *K* fest an den Apparat Fig. 22 anschmelzen läßt. Die Fallvorrichtung arbeitet durch Drehung des zur Schlinge gebogenen neusilbernen Drahtes *a*. Um ohne Luft- und Wasserluftpumpe zu evakuieren, benutzt Vf. den Apparat Fig. 23. Durch 3—4 Min. langes Kochen von 200 ccm W. in der Blechflasche *A* treibt man die Luft aus derselben und schließt dann dieselbe durch den Quetschhahn *c*. Durch Abkühlung der Blechflasche wird nun die Luft durch das Bunsenventil bei *B* gesogen. (J. pr. Chem. 50. 87—88. 9/7. Zürich. Physik.-Chem. Univ.-Lab.)

FROMM.

Bunsenbrenner mit Sicherheitskorb (Fig. 24). Die Flamme des Bunsenbrenners ist von allen Seiten mit Drahtnetz umgeben; die Entzündung erfolgt durch eine verschließbare Öffnung am Boden des Drahtkorbes. Man kann mit dem Brenner gefahrlos A. und Ä. ohne Benutzung eines Wasserbades destillieren oder diese oder ähnliche Flüssigkeiten aus offenen Schalen verdampfen. Nur die Dämpfe von Schwefelkohlenstoff entzünden sich am Drahtnetz. Damit auch beim Zurückschlagen

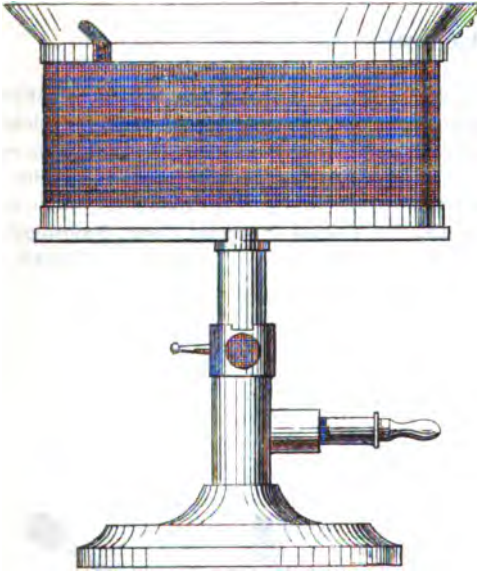


Fig. 24.

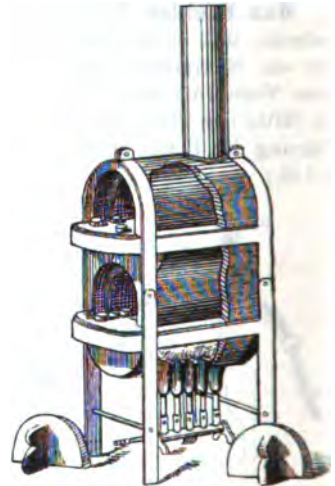


Fig. 25.

der Flamme keine Entzündung eintreten kann, ist die Luftzuführung ebenfalls mit dem Drahtnetz verkleidet. Der Brenner wird hergestellt von der „Gasmesser- und Gasapparatenfabrik der Aktiengesellschaft für Wasserleitungs-, Beleuchtungs- und Heizungsanlagen in Wien“. (Chem.-Ztg. 18. 1072—73. 14/7.) **BODLÄNDER.**

Emile Aubin, Neuer Muffelofen. Vf. setzt, wie Fig. 25 zeigt, zwei Muffeln übereinander. Als Vorteile dieser Anordnung giebt Vf. an, daß die oberste Muffel die beim Anheizen der unteren verlorene Wärme ausnutzt, und daß man hier eine langsam und nach und nach ansteigende Erwärmung hat, die bei der Veraschung organischer Substanzen sehr wünschenswert ist. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] 11. 596—97. 5/7.) **SACHSSE.**

C. Maull, Verschlussvorrichtung für Flaschen (Fig. 26). Die Vorrichtung paßt für alle gebräuchlichen Flaschengrößen mit Kork oder Glasstopfen. (Z. angew. Ch. 1894. 395—96. 1/7. Erkner b. Berlin.) **BODLÄNDER.**

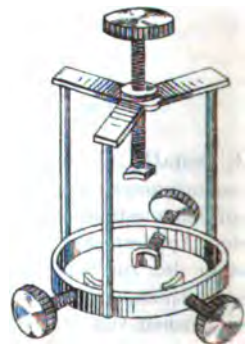
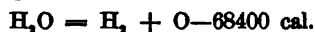


Fig. 26.

Allgemeine und physikalische Chemie.

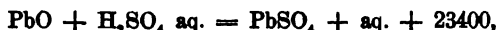
Franz Streintz, *Über die thermochemischen Vorgänge im Sekundärelemente.* Im Bleiakкумулятор sind folgende Prozesse zu unterscheiden: In der ersten Phase wird W. nach der Gleichung:



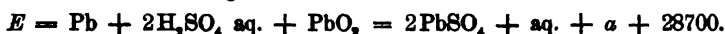
zerlegt. Der Sauerstoff oxydiert die negative Platte, der Wasserstoff reduziert die positive, so daß sich ergibt:



Da die Metalloxyde neben freier Säure nicht bestehen können, so tritt in der dritten Phase Sulfatbildung ein:



welche Gleichung für beide Elektroden gilt. Durch Addition dieser Formeln findet man für die chemische Energie E des Akkumulators:



Um die unbekannte Wärmetönung a zu bestimmen, mußte Bleisuperoxyd in irgend eine thermochemisch untersuchte Verbindung übergeführt werden. Vf. fand hierzu seine Auflösung in einem Gemisch von Salzsäure und schwefliger Säure geeignet, die zu dem Ziele:



führte. Für die chemische Energie des Akkumulators folgt so:



Berechnet man hieraus die elektromotorische Kraft, so findet man:

$$E = 1,885 \text{ Volt,}$$

was den für kleine Konzentration von Schwefelsäure gefundenen Werten nahe kommt (1,900); dies Zusammentreffen spricht dafür, daß thatsächlich die Prozesse im Sekundärelemente wenigstens überwiegend in der oben angegebenen Weise verlaufen. (Monatshefte f. Chemie 15. 285—94. Physik. Inst. Graz.) NERNST.

Percy Frankland und **John Mac Gregor**, *Beobachtungen über den Einfluß der Temperatur auf die optische Aktivität der Flüssigkeiten.* Es wurde das Drehungsvermögen der Äther der aktiven Glycerinsäure und Diacetyl-glycerinsäure in seiner Abhängigkeit von der Temperatur zwischen 0° und 35° untersucht. Bei Vermeidung der Fehlerquelle der teilweisen Zers. der Ä. durch die Wärme in A. und Säureanhydrid ergab sich eine erhebliche Vermehrung der Drehung von Glycerinsäure-methyl- und -äthyläther bei Temperaturerhöhung, und diese Vermehrung ist beim Methyl-ester größer, als beim Äthyl-ester. Noch größer ist der Einfluß der Temperatur bei den Äthern der Diacetyl-glycerinsäure. Sowohl bei den Äthern dieser Säuren, als bei den von PICRET untersuchten Weinsäureäthern ergab sich, daß die prozentische Zunahme der Drehung für eine gewisse Temperatursteigerung am größten ist für die Methyl-, kleiner für die Äthyl-ester u. noch kleiner für die Ester der höheren Alkohole. Eine analoge Beobachtung wurde früher bezüglich des Einflusses einer Zunahme um eine CH₂-Gruppe auf die Drehung gemacht, und es folgt hieraus, daß, wo der Grad der Molekulardissymmetrie durch die Temperaturerhöhung am meisten beeinflusst wird, er auch bei einem Ersatz von Wasserstoff durch die Methylgruppe am meisten steigt. (London Chem. Soc. [21/6.*]; Chem. News 70. 46—47. 27/7.)

BODLÄNDER.

Percy Frankland u. John Mac Gregor, *Das Maximum der Molekularablenkung in der Reihe der Äther der aktiven Diacetylgycerinsäure*. In der homologen Reihe der Ä. der aktiven Glycerinsäure tritt bei Zunahme um CH_2 eine Vermehrung der Molekularablenkung ein, bis beim Butyläther ein Maximum erreicht wird, auf welches eine Verminderung der Molekularablenkung bei weiterer Zunahme um CH_2 folgt (vgl. 94. I. 66. 412). Die gleiche Erscheinung findet in der Reihe der Ä. der Diacetylgycerinsäure statt; auch hier zeigt der Isobutyläther das Maximum der Molekularablenkung. Der Unterschied zwischen zwei analogen Gliedern beider Reihen ist konstant. Beim Methyläther sind zwei Gruppen von gleichem Gewicht an das asymmetrische C-Atom gebunden, und beim Äthyläther sind zwei andere, gleich schwere Gruppen an das asymmetrische C-Atom gebunden, ohne daß hierdurch eine Änderung im Sinne der Drehung hervorgerufen würde. Der Methyläther von Dipropionylgycerinsäure dreht wenig schwächer links, als der der Diacetylgycerinsäure, der Methyläther von Dibenzoylgycerinsäure dreht stark rechts. (London Chem. Soc. [21/6.*]; Chem. News 70. 47. 27/7.)

BODLÄNDER.

A. Le Bel, *Veränderung des Rotationsvermögens mit der Temperatur*. Nach COLSON (S. 353) sind die Veränderungen des Rotationsvermögens bedingt durch das chemische Gleichgewicht oder mit anderen Worten durch die Rkk., die zwischen den in den untersuchten Substanzen vorhandenen Verunreinigungen eintreten. Vf. widerspricht dieser Auffassung mit Rücksicht auf die außerordentlich starken Rotationsveränderungen, welche die Äthyl- u. Methyltartrate zeigen, und bei denen diese Erklärung nicht anwendbar ist. Auch die Polymerisation hat man als Ursache der Rotationsänderung in gewissen Fällen angeführt, was indes ebenfalls nicht zulässig ist, da das Molekül nachweislich einfach bleibt, und trotzdem Veränderungen im Rotationsvermögen eintreten. Da man sonach die Veränderungen im Rotationsvermögen weder einer Polymerisation noch Verunreinigungen zuschreiben kann, so muß man annehmen, daß in dem Molekül eine innere Umwandlung erfolgt, darin bestehend, daß die in der Wärme freien, einwertigen Bindungen in der Kälte unbeweglich werden (bevorzugte Lage von WISLICIENUS). Von einer Hypothese läßt sich nichts anderes verlangen, als daß sie die Thatsachen erklärt. Die Hypothese von WISLICIENUS erklärt nicht nur die Veränderungen des Rotationsvermögens, sondern sie läßt auch eine von COLSON am Isobutylamyläther beobachtete Thatsache voraussehen, die Thatsache nämlich, daß das Rotationsvermögen gegen 100° konstant wird. Sobald nämlich die vollkommene Beweglichkeit erreicht ist, müssen die Veränderungen aufhören. Vf. hat diese Thatsache, die er als sehr wichtig ansieht, bestätigt u. auch auf das Methyllaktat ausgedehnt. Das Rotationsvermögen des Äthyltartrats fährt zwar auch noch über 100° zu steigen fort, aber die Grenze braucht auch nicht für alle Körper dieselbe zu sein.

Das Gesetz von GUYE anlangend, daß nämlich die optische Wirkung eines Atoms seiner Masse proportional ist, so hat Vf. den Vorbehalt gemacht, daß wahrscheinlich für die Masse die atomistische Brechung $\frac{n^2-1}{n^2-r} \cdot \frac{M}{d}$ gesetzt werden muß. Das würde die Erscheinungen der Zirkularpolarisation auf dieselbe Stufe setzen, wie die der Brechung. Die Resultate, die beide Hypothesen geben, sind im allgemeinen übereinstimmend, und sowohl der eine wie der andere Ausdruck ist auf alle aktiven Körper anwendbar. (C. r. 119. 226—28. (16/7.))

SACHSSE.

Simon, *Rotationsvermögen des Pyruvinsäure- und Milchsäureamyläthers*. Vf. zeigt, daß die Substitution der CO-Gruppe für die CHOH-Gruppe eine Veränderung in dem Rotationsvermögen bewirkt, die außer jedem Verhältnis mit der steht, die man nach der Theorie von GUYE voraussehen mußte. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] 11. 674. 20/7. [22/6.*].)

SACHSSE.

Georg Cohn, Regelmäßigkeiten von Siede- und Schmelzpunkten. Durch ausgedehnte tabellarische Zusammenstellungen wird Vf. zu folgenden Schlüssen geführt. Bei den *aliphatischen Orthodiketonen* zeigen Verbindungen mit normalen Alkylen eine Differenz des K. von durchschnittlich 20,15°, solche, welche die Isopropylgruppe enthalten, eine Differenz von 23,8°. — Bei der Bildung von Ketonen mit normalen Ketten aus zwei Säuren wird der Einfluss der CO₂-Ausscheidung auf den K. durch die konstante Zahl 178,2° ausgedrückt, welche man erhält, wenn man den K. des Ketons von der Summe der KK. der Ausgangssäuren abzieht. Ketone mit sekundären Alkylen weichen in der CO₂-Zahl ab; bei Ggw. tertiärer Kohlenstoffatome beträgt die CO₂-Zahl 176,2°, dieselbe Zahl zeigen Ketone, die den Tetramethylenring enthalten. Die CO₂-Zahl ungesättigter Ketone ist 173°. Die CO₂-Zahl der Aldehyde ist nicht konstant. — Die Siedepunkterhöhung von 100°, die MARCKWALD bei der Oxydation der Aldehyde zu Säuren annimmt, findet Vf. nicht bestätigt, dagegen ist die Erhöhung des K., die bei der Oxydation der Aldehyde zu Säuren statt hat, für *isomere* Verbb. nahezu gleich groß. — Die Differenzen, die FLAWIAN FLAWITZKY (87. 1071) für die Alkohole berechnet, treffen nach Vf. für andere Reihen auch zu u. entstehen durch Subtraktion derjenigen Zahlen, um die sich die KK. der einzelnen Glieder homologer Reihen unterscheiden, von 60°, dem K. des Methanols. — Die Amine mit primären, sekundären u. ungesättigten Alkylen haben dieselben KK. wie die Aldehyde mit gleichem Kohlenstoffgehalt. — Gesättigte und ungesättigte Verbb. siedend oft bei der gleichen Temperatur, speziell haben Alkyl- und Propylverbb. gleiche KK. Diese Behauptung gilt für Ather, Ester, Nitrile, Rhodan-, Senfö- und Nitroverbb.; nicht für Aldehyde, Ketone und Merkaptane. — Auch aromatische Säureester und Ketone folgen der SCHREÖDER'schen Regel (Ber. 16. 1312). — Ebenso wie bei den normalen Fettsäuren verhalten sich bei den Säureamiden mit 6—14 Kohlenstoffatomen u. bei den Oxyssäuren die FF., indem die Glieder mit ungerader Kohlenstoffatomzahl niedrigere FF. haben, als die nächst höheren. Die FF. der Homologen der Butandisäure und die normalen Aminosäuren fallen mit steigender Kohlenstoffzahl, gleichgiltig ob die Zahl der Kohlenstoffatome eine gerade oder eine ungerade ist, bei den Homologen der Propandisäuren schmilzt jede Säure mit ungerader Kohlenstoffzahl höher als die nächstfolgende. — Die Ketone, deren Alkyle eine gerade Kohlenstoffzahl haben, schm. durchschnittlich um 7,9° niedriger, als die zugehörigen Säuren, welche ein Kohlenstoffatom weniger enthalten. Die Ketone mit ungerader Kohlenstoffzahl schmelzen durchschnittlich um 14,6° niedriger, als die zugehörigen Säuren. (J. pr. Chem. 50. 38—57. 9/7. [Mai.] München.)

FROMM.

W. Meyerhoffer, Über reziproke Salzpaare. Es wurden die Löslichkeiten von den Systemen (NH₄Cl + NaNO₃ + NaCl), sowie von (NH₄Cl + NaNO₃ + NH₄NO₃) in W. untersucht. Die Löslichkeitskurven schneiden sich verlängert in einem noch nicht genau bestimmten Punkte, bei welchem also die beiden reziproken Systeme (NH₄Cl + NaNO₃) und (NaCl + NH₄NO₃) in einander übergehen. Innerhalb eines gewissen, zu beiden Seiten der Umwandlungstemperatur gelegenen Intervalls ist eine gesättigte Lsg. eines reziproken Systems für sich (von bloß zwei Salzen) unmöglich; es gelangt dort immer noch ein drittes Salz zur Ausscheidung. Innerhalb dieses Intervalls scheidet die eine der obigen Lösungen (von drei Salzen) durch Wasserentziehung bei konstanter Temperatur alle drei Salze ab, während bei der zweiten nur zwei Salze zur Ausscheidung gelangen können. Es wird auf die Bedeutung dieser Vorgänge für die Abdampfprozesse in Fabriken, sowie für die Bildung der natürlichen Salzlager hingewiesen. Im Vergleiche mit den Einzellöslichkeiten zeigt sich häufig beim Zusatz anderer Salze eine Löslichkeitsvermehrung, woraus geschlossen werden muß, daß in diesen konz. Lösungen die durch elektrolitische Dissoziation hervorgerufene Löslichkeitsverminderung zurücktritt gegen den Löslichkeitzuwachs,

welchen die als selbständige Lösungsmittel auftretenden Salze bewirken. (Verh. d. Vers. deutsch. Ntf. u. Ärzte 1893. II. 78—79. Sept. 1893. Wien.) MEYER.

T. E. Thorpe und T. W. Rodger, *Die vermeintliche Beziehung zwischen der Löslichkeit eines Gases und der Zähigkeit des Lösungsmittels*. L. W. WINKLER hat (92. I. 583) aus seinen Verss. über die Löslichkeit von Gasen den Schluss gezogen, daß die prozentische Änderung des Absorptionskoeffizienten mit der Temperatur für das gleiche Gas proportional der prozentischen Änderung der Zähigkeit des Lösungsmittels im nämlichen Temperaturintervall sei, u. daß für alle Gase die prozentische Verminderung des Absorptionskoeffizienten für das nämliche Temperaturintervall proportional der Kubikwurzel aus dem Molekulargewicht sei. Die Vf. fanden, daß WINKLER's Diskussion der experimentellen Daten mangelhaft, u. daß dessen Schlüsse dahin zu modifizieren seien, daß für das nämliche Gas die absolute und nicht die prozentische Verminderung der Löslichkeit proportional der Verminderung der Zähigkeit des Lösungsmittels sei, und daß für alle Gase der Proportionalitätsfaktor mit dem Molekulargewicht zunehme, ohne daß eine einfache Beziehung beider Größen zu einander bestehe. Einer eingehenderen Behandlung des Zusammenhanges zwischen Löslichkeit u. Zähigkeit steht entgegen, daß Daten über die Löslichkeit von Gasen fehlen, während die Zähigkeit vieler organischer Fl. bestimmt ist. (London Chem. Soc. [21/6.*]; Chem. News 70. 45. 27/7.) BODLÄNDER.

Gustav Jäger, *Über die innere Reibung der Lösungen*. Vf. geht von dem Satze aus, daß „die Gesamt-, sowie jede Teilenergie des Lösungsmittels mit der Konzentration der Lsg. direkt wächst, daß für gleich viel Moleküle des Gelösten der Energiezuwachs eine konstante GröÙe ist“. Leider kann der Vf. nur in seltenen Fällen die Energieerhöhung des Lösungsmittels bestimmen; für die innere Reibung jedoch glaubt er, das Problem durch Aufstellung folgenden Satzes gelöst zu haben: „Zusatz des Gelösten erhöht die Energie des Lösungsmittels in der Weise, daß es die Wirkung hat, als würde die Temperatur des Lösungsmittels in entsprechender Weise gesteigert“. In diesem Sinne soll sich, wie Vf. an einigen Beispielen von Salzlsgg. nachzuweisen sucht, Zusatz von Salzen äußern, indem durch denselben die innere Reibung vermindert wird; quantitative Beziehungen ergeben sich nicht. (Monatshefte f. Chemie 15. 254—68.) NERNST.

Th. Ewan, *Über den osmotischen Druck von Lösungen von endlicher Konzentration*. Der wesentlich rechnerische Inhalt der Arbeit gestattet keinen kurzen Auszug. Vf. leitet zunächst den Zusammenhang zwischen osmot. Druck u. der Temperatur ab und gelangt dabei zu dem bekannten Satze, daß zwischen beiden Größen nur dann Proportionalität existiert, wenn die Verdünnungswärme Null ist. Um die Abhängigkeit des osmotischen Drucks von der Konzentration rechnerisch zu ermitteln, sucht Vf. die Anschauung von VAN DER WAALS auf die Lsgg. zu übertragen. Für die molekulare Gefrierpunktniedrigung leitet Vf. den Satz ab, daß sie (wenn man von dem störenden Einflusse der Dissociation absieht) bei höheren Konzentrationen ansteigt, wenn die Verdünnungswärme der betreffenden Lsg. positiv ist, u. abnimmt im entgegengesetzten Falle. (Z. physik. Ch. 14. 409—23.) NERNST.

W. Löb, *Über Molekulargewichtsbestimmung von in Wasser löslichen Substanzen mittels der roten Blutkörperchen*. Vf. hat die von HAMBURGER (90. II. 938) ausgearbeitete Methode in eine für praktische Zwecke brauchbare Form zu bringen gesucht. Sechs Reagensgläser werden mit der zu untersuchenden wss. Lsg. gefüllt, u. zwar in stufenweise wechselnden Konzentrationen. Jede der Lsgg. wird mit einem Tropfen roter Blutkörperchen (Pferdeblut) versetzt und einige Minuten auf eine Zentrifuge gebracht, damit die Blutkörperchen am Boden des Gläschens sich absetzen. Die darüber befindliche Lsg. ist in einigen Gläsern klar, in anderen deutlich gelb

bis rot gefärbt. Das arithmetische Mittel der Konzentrationen, die den Übergang von der farblosen zu der gefärbten Fl. bilden, ist die mit den Blutkörperchen isotonische *Lsg.*, d. h. diejenige *Lsg.*, die mit dem Zellsaft jener isotonisch ist. Das Molekulargewicht berechnet man aus dem Satze, wonach isotonische *Lsgg.* die gleiche Zahl gelöster Moleküle enthalten. Den Übelstand, daß die Blutkörperchen nach kurzer Zeit verderben, beseitigte Vf. durch Zusatz von festem Jodoform; hierdurch gelingt es, das Blut vier Wochen brauchbar zu erhalten. Säuren und Basen sind von der Unters. ausgeschlossen, weil sie die Blutkörperchen zerstören. (Z. physik. Ch. 14. 424—32. Berlin.)

NERNST.

W. Ramsay, *Über den kritischen Zustand.* (Mit 2 Textfiguren.) Es ist in neuerer Zeit wiederholt behauptet worden, daß beim kritischen Punkte Fl. u. Dampf nicht identisch werden, sondern verschiedene D. erhalten, und daß man oberhalb derselben es mit einer Mischung beider zu thun hat. Vf. weist nach, daß die zur Stütze dieser Auffassung angestellten Vers. durch Unsauberkeit beim Experimentieren entstellt waren, indem man entweder mit unreinen Substanzen gearbeitet oder aber nicht für hinreichende Gleichförmigkeit der Temperatur gesorgt hat. Indem Vf. sehr reinen Ä. in einem ringförmigen Rohre erhitze, konnte er zeigen, daß beim kritischen Punkte Fl. und Dampf genau gleiche Dichte bekommen; erwärmt man die eine Seite des Ringes ganz schwach, wenn er bis in die nächste Nähe der kritischen Temperatur gebracht ist, so beobachtet man eine lebhafte Zirkulation im Rohre, was sich daraus erklärt, daß in der Nähe des kritischen Punktes die geringste Temperaturveränderung eine große Verschiedenheit der Dichte bewirkt. Es gelingt sogar, in nächster Nähe des kritischen Punktes die Fl. in feiner Verteilung als Nebel im Dampf schwebend zu erhalten; dies ist ein äußerst scharfer Beweis dafür, daß die Dichte beider Aggregatzustände bereits ungemein nahe gerückt ist.

Will man die Erscheinungen beim kritischen Punkte ungetrübt durch die oben erwähnten störenden Nebenumstände erhalten, so muß der Ä. durchaus luftfrei in das Rohr eingeführt werden; Vf. beschreibt eingehend die hierzu nötigen Kunstgriffe. Auch auf die Reinigung des Äthers ist größtes Gewicht zu legen; sie geschieht am sichersten in der Weise, daß man käuflichen Ä. mit Phosphorsäureanhydrid mehrere Tage digeriert und dann abdestilliert. Man wiederholt dies Verfahren mehrere Male, schüttelt kräftig mit Quecksilber, um Spuren von etwaigem Äthylperoxyd zu entfernen, und destilliert wieder. Reiner Ä. muß ganz konstant siedend u. im Dunkeln aufbewahrt werden; nach einiger Zeit bildet sich aber doch wieder ein Produkt, das Quecksilber angreift und eine erneute Reinigung notwendig macht. (Z. physik. Ch. 14. 486—90. London.)

NERNST.

Anorganische Chemie.

K. Elbs, *Einige zu Vorlesungsversuchen geeignete Reaktionen überschwefelsaurer Salze.* Zur Demonstrierung des Verhaltens der überschwefelsauren Salze (vgl. 93. II. 560) eignen sich besonders folgende Rkk.: Die farblose, mäßig verdünnte wss. *Lsg.* des Ammoniumpersulfates entwickelt 1. beim Erwärmen stark ozonisierten Sauerstoff: $2\text{NH}_4\text{SO}_5 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{NH}_4\text{HSO}_4 + \text{O}$. — 2. *Lsg.* von Bariumnitrat erzeugt keine Fällung, beim Kochen dagegen fällt Bariumsulfat aus. — 3. Eine konz. *Lsg.* von Kaliumcarbonat scheidet einen dicken Krystallbrei des swl. Kaliumpersulfates, K_2SO_5 , aus. — 4. Auf Zusatz von Salzsäure entwickelt sich beim Erwärmen lebhaft Chlor. — 5. Giebt man Mangansulfat zu und kocht, so fällt rasch braunschwarzes Mangansuperoxydhydrat aus. — 6. Setzt man etwas Anilin, in überschüssiger verd. Schwefelsäure gelöst, zu, so bildet sich bei gelindem Erwärmen reichlich Anilinschwarz. — Überschwefelsaures Ammonium wird in vielen Fällen gute Dienste als

Oxydationsmittel leisten. So ist es z. B. dem Vf. gelungen, in wes.-alkal. Lsg. bei Zimmerwärme *Orthonitrophenol* in *Nitrohydrochinon* überzuführen, also den Benzolkern durch direkte Oxydation zu hydroxylieren. (Verh. d. Vers. deutsch. Ntf. u. Ärzte 1893. II. 104—5. Sept. 1893. Freiburg i. B.) MEYER.

Maumené, *Zusammensetzung des Wassers*. Vf. erwidert auf einige Bemerkungen, die VERNEUIL gegen sein (MAUMENÉ's) allgemeines Gesetz aus der Zus. des W. hergeleitet hat. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] 11. 675. 20/7. [22/6.].) SACHSSE.

Henri Moissan, *Untersuchung über Chrom*. Mit seinem elektrischen Ofen hat Vf. durch Reduktion von Chromsesquioxyd mit Kohle 20 kg metallisches Chrom dargestellt. Mit demselben wurden zunächst zwei Kohlenstoffverb. dargestellt: Carb. bid, C_2Cr_3 . Erhitzt man in dem elektrischen Ofen 10—15 Minuten lang metallisches Chrom mit einem großen Überschuss von Kohle (350 Ampère, 70 Volts), so erhält man eine zerbrechliche Schmelze, die mit Krystallen des Carbids, C_2Cr_3 , erfüllt ist. Dasselbe bildet glänzende Blättchen von fettigem Ansehen, die von konz. HCl, rauchender Salpetersäure und Königswasser nicht, durch verd. HCl aber langsam angegriffen werden. D. 5,62, W. wird von der Verb. weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch bei 100° zers. Carb. id, CCr_2 . Bei den zahlreichen Chromschmelzen, die Vf. ausführte, sah er zuweilen die Oberfläche des Gusses sich mit braunroten Krystallen, oft von 1—2 cm Länge bedecken. Diese Krystalle hatten die Zus. CCr_2 , D. 6,75. Um das geschmolzene Chrom von dem Kohlenstoff zu befreien, kann man es mit überschüssigem Oxyd erhitzen, man erhält aber dabei ein mit O gesättigtes Metall. Die Affinage wurde daher mit geschmolzenem Kalk gemacht, der sich mit Kohlenstoff zu einem Calciumacetylür verbindet. Auf diese Weise liefs sich der C-Gehalt bis auf 1,5—1,9% herunterbringen. So gereinigtes Chrom krystallisiert mit großer Leichtigkeit, Vf. konnte wiederholt Krystalle von 3—4 mm Länge erhalten, die äußerlich wie Würfel oder Oktaeder aussahen.

Die Affinage mit Kalk liefert indes kein ganz kohlefreies Metall. Ist das Chrom genügend rein, so erfolgt in Gegenwart des geschmolzenen Kalks und der Ofengase die umgekehrte Rk., und das ganze Metall wird in gutkrystallisiertes Doppeloxyd von Ca und Cr umgewandelt. Vf. hat daher einen Kalktiegel mit diesem Oxyd ausgefüllt und darin das Chrom geschmolzen. Man erhält so reines Chrom ohne eine Spur von Kohle. Die Dichte desselben ist 6,92. Im Knallgasgebläse verbrennt das Chrom teilweise unter glänzendem Funkensprühen. Reines Chrom schm. weit über dem Platin und kann im Knallgasgebläse nicht zum Schmelzen gebracht werden. Im elektrischen Ofen schmilzt es zu einer glänzenden Fl. von dem Aussehen und der Beweglichkeit des Quecksilbers. Reines Chrom, frei von Eisen, ist ohne Einw. auf die Magnethadel. Das Chromcarbid C_2Cr_3 ritzt Quarz und Topas aber nicht mehr Korund, das Carb. id CCr_2 ritzt Glas und nur schwierig Quarz. Reines Chrom ritzt auch Glas nur schwierig.

Chromgufs (fonte de Chrome, worunter Vf. jedenfalls Chrom meint, dessen C-Gehalt auf etwa 1,5—1,9% erniedrigt ist) wird an der Luft nicht angegriffen. Reines, gutpoliertes Chrom wird nach einigen Tagen an feuchter Luft etwas matt, aber diese Oxydation ist nur oberflächlich und geht nicht weiter. Man kann das Chrom als an der Luft unveränderlich ansehen; Feilspäne des Chroms werden im Schwefeldampfe bei 700° glühend und gehen in Sulfid über. Silicium verbindet sich im elektrischen Ofen mit Chrom zu einer gut krystallisierten, harten Verb., die Rubin ritzt und von Säuren, Königswasser, schm. Kali u. schm. Salpeter nicht angegriffen wird. Eine ähnliche Verb. giebt auch Bor. Bei 1200° geht das Chrom im Schwefelwasserstoffstrome in ein dem Augenscheine nach geschmolzenes Sulfid über, bei derselben Temperatur greift auch CO_2 Chrom oberflächlich an, das sich mit einer grünen, mit Kohle vermischten Oxydschicht bedeckt. Kohlenoxyd wird bei 1200° durch das

Metall reduziert unter Bildung von Sesquioxyd und Carburierung des Chroms. Diese Rk. erklärt die Schwierigkeiten bei der Affinage. K-Nitrat, noch besser K-Chlorat oxydiert Chrom bei Dunkelrotglut energisch. Schmeltzendes Kali ist bei derselben Temperatur ohne merkbare Einw. (C. r. 119. 185—91. [16/7.]) SACHSSE.

Margaret D. Dougal, *Eine Probe alten schottischen Eisens*. Das in Loch Maree, Ross-shire, aufgefundene Eisen von guter mechanischer Qualität enthält 0,192% C, 0,077% Si, 0,012% S, 0,087% P, 0,038% Mn, 0,002% Ti, 99,77% Fe. Das Alter des Eisens wird nicht angegeben. (London Chem. Soc. [21/6.]; Chem. News 70. 43. 27/7.) BODLÄNDER.

H. Stockmeier, *Über eine merkwürdige Bildung der grauen Modifikation des Zinnes*. Es ist schon früher öfter die Beobachtung gemacht worden, daß sich Zinn infolge großer Kälte in eigentümlicher Weise verändert und in eine graue körnige oder pulverige Masse übergeht. Dieselbe Erfahrung hat man an der Bedachung des Postturmes zu Rothenburg a. T. gemacht, deren gegossene Zinnplatten durch die außergewöhnliche Kälte des Winters 1892/93 vollkommen korrodiert wurden. Die abgelösten grauschwärzlichen Körnchen hatten bei 15° das spez. Gew. 5,8466. Nach kurzem Erwärmen im Dampftrockenschrank zeigten dieselben das Aussehen des weissen, elektrolytisch gefällten Zinnes, und das spez. Gew. wurde nun zu 7,144 gefunden, während unverändertes Zinn das spez. Gew. 7,2984 aufwies. Die geringe Abweichung ist durch einen minimalen Gehalt des graukörnig gewordenen Zinnes an Zinnoxidul bedingt. Daß die Bedachung des in der Nachbarschaft des Rothenburger Postturmes mit gewaltem Zinn gedeckten Rathaussturmes trotz der strengen Kälte intakt blieb, erklärt sich daraus, daß nur gegossenes Zinn der Umwandlung in die graue Modifikation fähig ist. (Verh. d. Vers. deutsch. Ntf. u. Ärzte 1893. II. 97—99. Sept. 1893. Nürnberg.) MEYER.

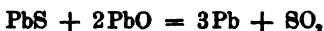
P. Schottländer, *Über kolloidales Gold*. Eine tief violettrot gefärbte Lsg., welche Gold in kolloidaler Form enthält, wird auf folgende Weise dargestellt: Man fügt zu einer Lsg. von 15,75 g reinen krystallisierten Ceroxydulacetates in 300 ccm luft- und kohlenstofffreien Wassers unter starkem Umschütteln allmählich 400 ccm $\frac{1}{10}$ Normalnatronlange und setzt dann zu der schließlich getrübt erscheinenden Fl. auf einmal 300 ccm einer nach THOMSEN's Vorschrift bereiteten neutralen Goldchloridlösung, welche 2 g Gold enthält, erhitzt das Ganze erst auf dem Wasserbade und kocht es dann 1— $\frac{1}{2}$ Std. auf freiem Feuer. Durch Salze, Basen und Säuren wird die sehr dickflüssige und an sich sehr lange haltbare Lsg. gefällt, indem rote bis schwarzviolette Ndd. entstehen, welche sich nur langsam absetzen und die Fl., in der sie verteilt sind, blau färben. Die durch neutrale Alkalisalze gefällten Ndd. enthalten außer Gold basisch essigsäures Cerdioxyd; trocknet man sie unvollständig, so lösen sie sich in W. und A. leicht wieder auf; je länger man sie trocknet, um so mehr verlieren sie diese Fähigkeit und sind nach dem Erhitzen auf 100° vollkommen unl. Wendet man als Fällungsmittel eine schwach essigsäure, 20%ige Natriumacetatlsg. an, löst den erhaltenen Nd. in W., fällt wiederum und fährt so fort, so werden die Ndd. immer reicher an Gold und ärmer an Cersalzen, indem die letzteren sich in basischere Salze spalten, welche gefällt werden, während weniger basisches Salz in der Acetatlsg. verbleibt. Die Fällung des Goldes ist stets eine vollständige. Nach mehrfacher Wiederholung dieser Behandlung aber verliert der Nd., ohne sein Aussehen zu verändern, seine Löslichkeit im W., so daß der Trennung des Goldes von den Cersalzen eine Grenze gezogen ist. Nach fünfmaliger Fällung enthielt ein solcher Nd. 53,70% Au und 39,32% CeO₃, neben etwas Essigsäure, W. etc. Eine Trennung der Cersalze vom Gold durch Dialyse kann auch nicht vorgenommen werden, da auch die Cersalze in kolloidaler Form in der Lsg. enthalten sind. (Verh. d. Vers. deutsch. Ntf. u. Ärzte 1893. II. 73—78. Sept. 1893. Charlottenburg.) MEYER.

L. Pigeon, *Untersuchungen über einige Haloidsalze des Platins.* (An. Chim. Phys. [7.] 2. 433—503. — C. 89. II. 69; 90. I. 517; 91 I. 954; II. 152. 912.) **ARENDT.**

J. B. Hannay, *Die Reaktion zwischen dem Sulfid mit dem Sulfat u. dem Oxyd des Bleies.* Nach dem Vorgange von PERCY nimmt man gewöhnlich an, daß bei der Röstaigarbeit im englischen Bleiöfen hauptsächlich die Rk.:

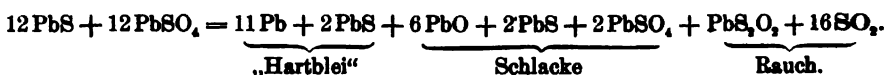


und daneben die Rk.:

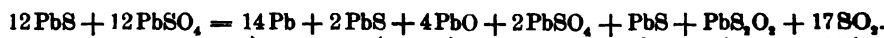


erfolgt. In Wirklichkeit ist die Rk. aber weit komplizierter, da metallisches Blei das Sulfat unter Bildung von Glätte angreift, welche ihrerseits mit dem Sulfid reagiert, während ein Teil des Sulfids sich im metallischen Blei löst, ein Teil in Form der Verb. $\text{Pb}_3\text{S}_2\text{O}_5$ verflüchtigt wird. Die Resultate variieren je nach der Temperatur u. der Art der Mischung der Substanzen. Die folgenden Gleichungen entsprechen den vom Vf. erhaltenen Resultaten.

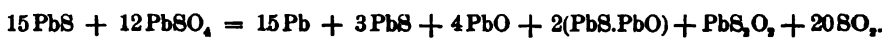
Mischt man gleiche Moleküle Bleisulfid u. Bleisulfat im feingepulverten Zustand und bringt das Gemisch zum ruhigen Schmelzen, so findet die Umsetzung statt:



Es werden nur 34,8% Blei erhalten, während PERCY's Gleichung 76,3% erfordert. Ist der Bleiglanz in kleinen Körnern zugegen, so modifiziert sich die Umsetzungs-gleichung etwas:



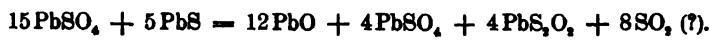
Bei einem Überschuß an Sulfat ist das Resultat:



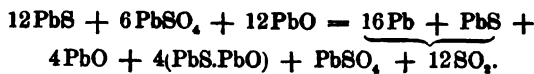
Schmilzt man Bleiglanz und fügt festes Sulfat hinzu, so ergibt sich:



Schmilzt man dagegen das Sulfat und fügt festes Sulfid hinzu, so erhält man:

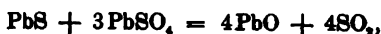


Die große Menge des Bleirauches bei der letzten Rk. erklärt sich aus der hohen, zum Schmelzen des Bleisulfats nötigen Temperatur. Mischt man das Sulfat, Sulfid u. die Glätte in dem Verhältnis $12\text{PbS} + 6\text{PbSO}_4 + 12\text{PbO}$, welches nach der verbreiteten Annahme $30\text{Pb} + 18\text{SO}_2$ liefern sollte, so findet die Umsetzung statt:



Wie der Vf. früher gezeigt hat, reagieren das Sulfid und Oxyd von Blei mit einander nicht unter Bildung von Blei, sondern bilden die Verb. PbS.PbO , welche die Basis der Bleischlacke ist.

Im Anschluß an den früheren Vortrag des Vfs. (94. I. 1127; II. 192) hat **Roberts-Austen** Versuche über die Existenz der flüchtigen Verbindung PbS_2O_5 angestellt, über die er in der Diskussion berichtet. Die Rk.:



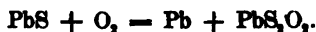
welche, wie der Vortragende fand, beim Erhitzen von Bleiglanz mit Bleisulfat eintritt, ist eine stark endothermische, und es ist wahrscheinlich, daß, ebenso wie die endothermische Rk. zwischen Kohle u. den Oxyden des Eisens durch das Auftreten einer gasförmigen Metallverb. des Eisencarbonyls, auch die Rk. zwischen PbS und PbSO₄ durch eine solche bei hoher Temperatur beständige, bei niedriger sich dissoziierende gasförmige Verb. zu stande kommt. Es wurde Bleiglanz in einem Porzellanrohr zwischen zwei Asbestpföckchen in einem Strom von SO₂ erhitzt, u. die Temperatur wurde durch eine Thermosäule gemessen. Bei 1357° C. verloren 9 g Bleiglanz im SO₂-Strome 38,2% ihres Gewichtes in 20 Sekunden, während der Verlust im Stickstoffstrome in 20 Sekunden 37,7% betrug. Bei 1434° verloren 9 g 50,2% ihres Gewichtes in 20 Sekunden in SO₂, aber 72,3% im Stickstoffstrome. Diese Flüchtigkeit des Bleiglanzes im Stickstoffstrome wurde auch durch ROSE beobachtet. Bei 1200° kann Bleiglanz im Vakuum rasch destilliert werden; Schwefeldioxyd übt keinen stärker befördernden Einfluß auf die Verflüchtigung des Bleiglanzes aus, als andere Gase. — ROBERTS-AUSTEN konstruierte eine Art Luftthermometer mit einem Porzellanrohr als Kugel, in welchem sich Bleiglanz u. SO₂ befand. Das Porzellanrohr wurde erhitzt, u. die Ausdehnung oder Kontraktion des Gases wurde an einem horizontalen kapillaren Quecksilberfaden beobachtet. Die Ggw. von Bleiglanz bewirkte keine Änderung in dem Volum des Schwefeldioxyds bei der Erwärmung, wie sie hätte erwartet werden müssen, wenn sich eine gasförmige Verb. von PbS und SO₂ gebildet hätte. Übrigens scheint Schwefeldioxyd für sich bei 1000° eine Kontraktion zu erleiden, deren Ursache der Vf. noch untersuchen will; die Gegenwart von Bleiglanz vermehrte diese Kontraktion nicht. Die Existenz einer gasförmigen Verb. von Bleisulfid ist nach dem Vf. nicht erwiesen.

ROSE zeigte ein Porzellanrohr, in welchem 6 g Bleiglanz in einem Schiffchen zwischen Asbestpföckchen eine halbe Stunde in einem langsamen Stickstoffstrome auf 1300° erhitzt worden waren. Fast der gesamte Bleiglanz hatte sich verflüchtigt und zu beiden Seiten von den Asbestpföckchen an den kälteren Stellen des Rohres in Krystallen abgesetzt. Der Versuch, die angebliche Verb. PbS₂O₃ durch DEVILLE's heiße und kalte Röhren nachzuweisen, während Bleiglanz in einem Strome SO₂ auf 1250° erwärmt wurde, war ergebnislos, da das Sublimat im kalten Rohr ganz aus Bleiglanz bestand. Da es mit derselben Versuchsanordnung gelungen war, die Existenz gewisser sich analog dem hypothetischen PbS₂O₃ verhaltender Verb., wie Ozon und Silberoxyd, bei hohen Temperaturen nachzuweisen, so ist das Mißlingen des Vers., die Verb. PbS₂O₃ zu isolieren, von Bedeutung.

H. C. JENKINS hat gleichfalls Versuche über die Existenz der flüchtigen Verb. PbS₂O₃ angestellt. Bleiglanz verflüchtigt sich leicht im Vakuum bei einer Temperatur, die wenig höher liegt, als der F. des Bleiglanzes. In einem Strome von SO₂ war die Verflüchtigung sehr viel rascher, aber im Stickstoffstrome noch schneller, als im SO₂-Strome. Auch Versuche mit Gemischen von Bleiglanz und Bleisulfat ergaben nichts, was für die Existenz der Verb. PbS₂O₃ spricht. Es wurde bei diesen zum Teil im SO₂-Strome angestellten Verss. beobachtet, daß metallisches Blei Schwefeldioxyd unter Bildung von Glätte und Schwefel zerlegt; diese Rk. soll weiter untersucht werden.

ARMSTRONG hat Versuche zusammen mit HANNAY angestellt. Die starke Verflüchtigung beim Leiten von Luft durch geschmolzenen Bleiglanz kann ARMSTRONG bestätigen, und ebenso die merkwürdige Thatsache, daß genau die Hälfte des gegenwärtigen Bleies im metallischen Zustande vorhanden war. Ein sicherer Beweis, daß eine flüchtige Verb. von Bleisulfid mit SO₂ existiert, und daß diese die Zus. PbS₂O₃ besitzt, ist aber noch nicht erbracht.

Der Vf. hob hervor, daß die Rk. zwischen Luft und geschmolzenem Bleiglanz genau der Gleichung entspricht:



Während 1 l Stickstoff oder Wasserstoff, drei Minuten durch geschmolzenen Bleiglanz geleitet, 3,5 g Bleiglanz verflüchtigt, verflüchtigt 1 l Luft unter den gleichen Bedingungen 5,2 g Bleiglanz. Zieht man die durch den Luftstickstoff verflüchtigte Menge Bleiglanz ab, so kommt eine sehr starke Verflüchtigung auf Rechnung des bei der Einw. von Sauerstoff auf Bleisulfid gebildeten Schwefeldioxyds, und es entspricht der Überschuß ziemlich genau dem Verhältnis von PbS zu SO_2 , welches in der Verb. PbS.SO_2 besteht. Das in inniger Berührung mit geschmolzenem Bleiglanz entstandene Schwefeldioxyd scheint eine spezifische verflüchtigende Wirkung auf Bleisulfid auszuüben. (London Chem. Soc. [21/6.*]; Chem. News 70. 43—45. 27/7.)

BODLÄNDER.

Wilhelm Minor, *Verfahren zur Herstellung von Bleisuperoxyd*. Zur Darst. eines von Hypochlorit freien PbO_2 trägt man in geschm. NaOH bei möglichst hoher Temperatur die erforderliche Menge PbO ein unter stetem Umrühren u. setzt hierauf die zur Oxydation erforderliche Menge NaNO_2 hinzu:



Durch Auskochen mit W. wird PbO_2 ausgeschieden:

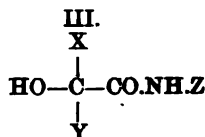
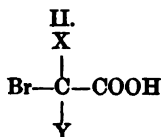
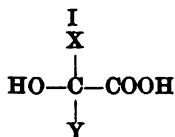


Nach dem Auswaschen mit W. u. Trocknen wird ein nahezu chemisch reines PbO_2 erhalten. (Der Techniker 16. 80; Chem.-Ztg. 18; Rep. 189.)

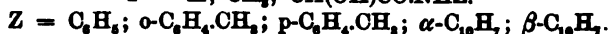
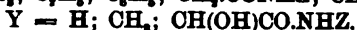
HEFELMANN.

Organische Chemie.

C. A. Bischoff, VII. *Ergebnisse der Studien über die Derivate der ein- und zweibasischen α -Oxysäuren*. Die betreffenden Studien wurden zur Prüfung der „dynamischen Hypothese“ unternommen, welche zum Grundgedanken hat, daß die Art der Raumerfüllung, die den verschiedenen Molekülen und Radikalen eigen ist, auf den Verlauf der chemischen Rkk. von Einfluß ist. Außer der Raumerfüllung kommt aber auch die Art der Schwingung der Radikale in Betracht, wie sich aus dem Vergleich mit den Mandelsäurederivaten ergab. Der Einfluß der Art der Raumerfüllung konnte bei Körpern mit der Gruppe $\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2$ an mehreren Beispielen aufgeklärt werden (Bernsteinsäure- u. Piperazingruppe), und ferner zeigte sich auch bei den α -Oxysäuren (I.), α -Bromsäuren (II.) u. α -Oxysäureamiden (III.):



ein Einfluß der an den studierten Rkk. nicht direkt beteiligten Substituenten X, Y und Z auf die Art des Verlaufes mancher Rkk.:

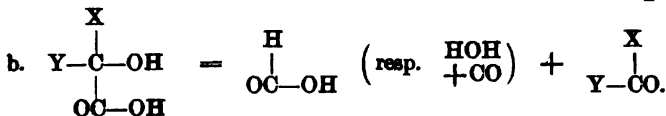
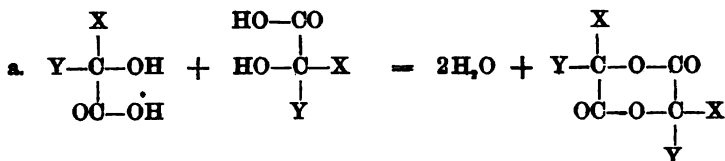


Die durchgeführten Rkk. teilen sich in folgende Gruppen ein:

I. Erhitzen der α -Oxysäuren. — II. Einw. wasserentziehender Mittel auf dieselben. — III. Erhitzen der Natriumsalze von α -Brom-(Chlor)-säuren. — IV. Darst. der substituierten Säureamide der α -Oxysäuren. — V. Einw. von Essigsäureanhydrid, Benzoylchlorid. — VI. Einw. von Phosphorpentachlorid auf dieselben.

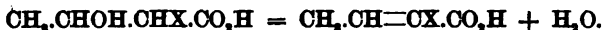
Geometrisch-isomere Verbb. wurden nicht beobachtet.

ad. I. und II. Es kommen hierbei folgende Rkk. in Betracht:

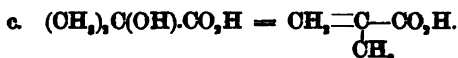


Die Gleichung a. zeigt die Entstehung von sechsgliedrigen, zwei Sauerstoffatome als Ringglieder enthaltenden cyclischen Gebilden vom Typus des Glykolides oder Laktides, und zeigt sich dieser Prozess namentlich beim langsamen Erhitzen oder bei der Dest. im Vakuum. Die Spaltung nach Gleichung b. in Ameisensäure (oder Kohlenoxyd und Wasser) und in Aldehyde, resp. Ketone findet hauptsächlich beim raschen Destillieren an der Luft oder beim Erhitzen mit verdünnten, resp. konz. Säuren statt.

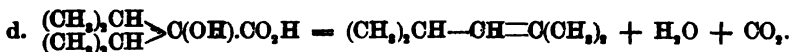
Manche α -Oxysäuren erleiden schon bei gewöhnlicher Temperatur einen Zerfall nach Schema a. „innermolekulare Esterifizierung“. Die Aldehydspaltung erleiden auch jene β -Oxysäuren, in welchen das α -Kohlenstoffatom keinen Wasserstoff, sondern Alkyl² bindet, z. B. Diäthoxybuttersäure. Sonst geben die β -Oxysäuren mit noch mindestens einem Wasserstoffatom in der α -Stellung ungesättigte Säuren:



Auch einige α -Oxysäuren (z. B. α -Oxyisobuttersäure) zeigen diese Rk.:



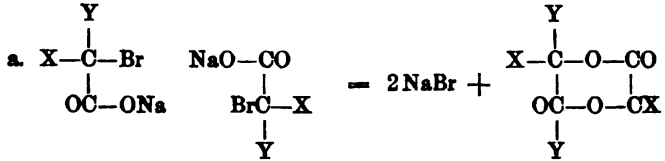
Eine vierte Art der Spaltung unter Bildung eines KW-stoffes wurde bei der Diisopropylloxalsäure beobachtet:



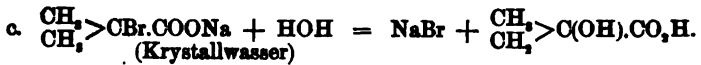
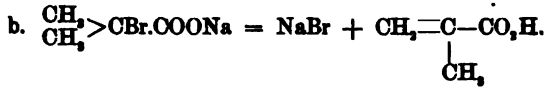
Hinsichtlich der Ursachen des verschiedenartigen Verlaufes zeigt sich, daß in der Fettreihe die Rk. nach obiger Gleichung a. erfolgt, wenn das die Hydroxylgruppe bindende Kohlenstoffatom noch mindestens ein Atom H besitzt. Es wirkt die Häufung von Alkylgruppen der Tendenz zum Ringschließen entgegen u. erleichtert den Zerfall in Ameisensäure und Aldehyde, resp. Ketone (b.), die Bildung ungesättigter Säuren (c.), resp. KW-stoffe (d.). Vf. führt dieses auf die „Kollisionen“ zurück, welche sich zwischen den Schwingungsbahnen der Alkyle im Raum ergeben, was des weiteren ausgeführt wird. Bei der Diisopropylloxalsäure (s. o.) führen die durch die Häufung der Methylgruppen bedingten Kollisionen dazu, daß ein Teil der Molekularbestandteile ausgestoßen wird, wodurch sich die bleibenden die Möglichkeit schaffen, innerhalb der Molekularsphäre in freieren Bahnen zu schwingen.

Was in der Fettreihe eine größere Zahl von Alkylgruppen bewirkt, scheint in der aromatischen Reihe der Phenylkomplex allein schon zu thun (Mandelsäure

und Homologe 48). Bei der III. Reihe (s. o.) zeigte sich der Verlauf der Rkk. nach folgenden Gleichungen:



Z. B. Bromessigsäure (1), α -Brompropionsäure (20).



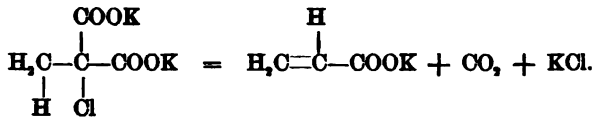
Es zeigt sich auch hier bei der Isobuttersäure der Einfluß der zweiten Methylgruppe.

61. Chlormalonsaures und methylchlormalonsaures Kalium:

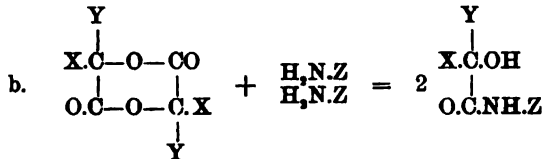


Ersteres spaltet schon bei 115° CO₂ ab, wobei auch die Bildung von Chlorkalium quantitativ parallel fortschreitet.

Das chlormethylmalonsaure Kalium zersetzt sich bei 200–220° in akrylsäures Kalium, Kohlensäureanhydrid und Chlorkalium:



ad. IV. Die betreffenden substituierten Oxyssäureamide wurden teils neu gewonnen, teils nach den Gleichungen:



dargestellt. Es wurden hierbei mit Ausnahme des o-Toluids, α - und β -Naphthalids und der α -Oxynormalbuttersäure normale Ausbeuten erhalten. Das abweichende Verhalten dieser Gebilde ist ebenfalls auf räumliche Verhältnisse zurückzuführen. Das in den betreffenden Körpern dem Stickstoff angelagerte Säureradikal besitzt von allen studierten Verbb. die längste normale Kette: vier Kohlenstoffatome, wozu noch der Kohlenstoff als fünf, und das dem Ring angehörige mit dem Stickstoffatom verbundene Kohlenstoffatom als sechs gerechnet werden können. Hierdurch ist eine Kollision zwischen dem endständigen Methyl des Säureradikals mit dem o-Methyl des Toluidins, resp. mit dem α -Kohlenstoff des zweiten Benzolkerns in den Naphtylaminen gegeben.

Die V. Reaktionsreihe behandelt das verschiedene Verhalten der Oxyssäureamide gegen Essigsäureanhydrid und Benzoylchlorid, bezüglich dessen auf die Arbeiten von Vf. u. WALDEN verwiesen wird.

In der VI. Reaktionsreihe wurde die Einw. von PCl_5 auf die α -Oxyssäureamid-derivate unter den verschiedensten Bedingungen studiert, wobei sich wieder die größten Unterschiede nicht nur zwischen den Derivaten der zweibasischen und einbasischen Säuren, sondern auch in bezug auf die in den letzteren enthaltenen Alkyl-, resp. Phenylgruppen (X, Y) ergaben, während ein Einfluß der Reste Z nur bei der Äpfelsäure und Weinsäure hervortrat.

In kurzer Zusammenfassung der bei den einbasischen Säuren hinsichtlich der Substitutionen erhaltenen Resultate liefert PCl_5 bei:

Glykolsäureanilid etc.: Monochlor-, Dichloracetyl-, Phosphorsäureester-, Oxalderivate.

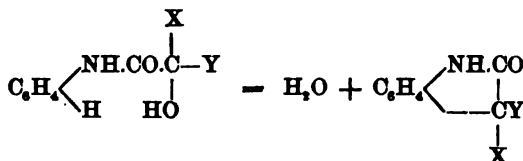
Milchsäureanilid etc.: Monochlor-, Dichlorpropion-, Phosphorsäureester-, Brenstraubensäurederivate.

Oxyisobuttersäureanilid etc.: Monochlor-, Isobutyryl-, Phosphorsäureesterderivate.

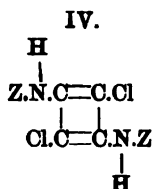
Mandelsäureanilid etc.: Monochlorderivat.

Der Phenylkomplex gestattet demnach nur die Bildung des einfachsten Umsetzungsprod. Neu wurden zur Vervollständigung der beigegebenen Tabellen dargestellt: 62. *Propion-p-toluid*, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH.CO.CH}_2\text{CH}_3$ (F. 126° , farblose Tafeln aus Bzl.), ferner *Isobuttersäure-o-toluid*, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH.CO.CH}(\text{CH}_3)_2$ (F. $115-116^\circ$, farblose Nadeln aus Bzl.). — *Isobuttersäure-p-toluid*, $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{NO}$ (F. 109° , farblose Blätter aus Bzl.). — *Phenyllessigsäure-o-toluid*, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH.CO.CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ (F. 159° , farblose Nadeln aus Bzl.). — 63. *Oxal-o-toluid*, $(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO})_2$ (F. $212-213^\circ$), reagiert nicht mit Acetylchlorid, giebt mit PCl_5 die Verb. $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Cl}_2$ (F. $130-131^\circ$, gelbe Nadeln aus Bzl.), ist identisch mit LADENBURG's „Isoformotoluid“ erhalten aus o-Toluidin und Oxalsäure, konnte nicht in das aus Ameisensäure und o-Toluidin darstellbare *Formo-o-toluid*, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH.CHO}$ (F. 57°) umgewandelt werden.

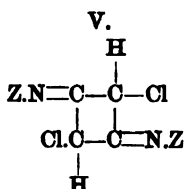
Die Oxyssäureanilide etc. sind zur Ringschließung geeignet. Nach dem Schema:



entstehen Derivate des Indols (PIOTER und DUPARC 88. 247), und kann es bei der Milchsäure auch zur Bildung von Chinolinderivaten (WALLACH u. WÜSTEN) kommen. Die aus Glykolsäureanilid, resp. p-Toluid erhaltenen Basen scheinen Körper vom Typus IV. und V. zu sein. Die vom Vf. und seinen Mitarbeitern aus Äpfelsäuredianilid, Äpfelsäuredi-p-toluid, Weinsäuredianilid u. Weinsäuredi-p-toluid erhaltenen Verbb. (53. 54. 55. 56. 58) sind tabellarisch zusammengestellt.



resp.



Am Schlusse führt Vf. die Schüler auf, welche sich an der Ausführung der vorliegenden sieben Abhandlungen beteiligten. (LIEBIG's Ann. 279. 153—88. 14/6. [9/4.] Riga. Chem. Lab. d. Polytechn.) WACHTER.

H. Causse, *Synthese der Mesoxalsäure*. Bei der Oxydation des Glycerins mit konz. Salpetersäure entstehen zahlreiche Prodd., die zum Teil schwer zu fassen sind. Die Rk. läßt sich indes regelmäßiger gestalten, wenn ein Metalloxyd zugegen ist, das mit der entstehenden Säure ein unl. Prodd. bilden kann. Ein solches Oxyd oder Sals ist das neutrale Wismutnitrat. In einem Gemisch von 100 ccm Salpetersäure, D. 1,39, und 250 ccm einer gesättigten Lag. von K-Nitrat löst man bis zur Sättigung basisches Wismutnitrat und erhitzt dann mit einem Überschuße dieses Salses $\frac{1}{2}$ Std. auf 50°. Der filtrierten Lag. setzt man $\frac{1}{2}$ ihres Gewichtes Glycerin zu, wobei man erhitzt, bis die ersten Gasblasen erscheinen. Die Rk. setzt sich dann allein fort und wird zeitweise sehr heftig. Bei ihrem Aufhören scheiden sich Krystalle ab, die aus Wismutmesoxalat, $C_4H_2O_8Bi$, bestehen. Aus demselben ließ sich durch Schwefelwasserstoff Mesoxalsäure darstellen, die alle Eigenschaften der gewöhnlichen Säure dieses Namens hatte. (C. r. 119. 228—31. [16/7.*] Bull. Soc. Chim. Paris [3.] 11. 693—98.) SACHSE.

H. J. H. Fenton, *Die Oxydation von Weinsäure in Gegenwart von Eisen*. Freie Weinsäure oder ein Tartrat giebt bei Oxydation durch gewisse Reagenzien in Ggw. einer Spur Ferrosalz eine Substanz, die auf Zusatz von Alkali sich schön violett färbt. Es ist dem Vf. gelungen, diese Substanz in Form einer glänzenden, weißen, krystallinen M. von Perlmutterglanz zu isolieren. Über die Art der Darstellung u. Isolierung fehlen in der vorliegenden Quelle Einzelheiten. Die Krystalle sind an der Luft beständig, efflorescieren aber über H_2SO_4 oder in der Wärme. Analysen und Molekulargewichtsbestimmungen ergeben die Formel $C_4H_4O_6$ mit 2 Mol. Krystallwasser. Die Substanz ist wl. in k. W., ist ein starkes Reduktionsmittel und giebt mit Ferrichlorid in Ggw. von Alkali eine violette Farbe, die auf Zusatz von Säuren vorübergehend in grün umschlägt. Bei Erwärmung mit HJ entsteht Bernsteinsäure, und „Glykowsäure“ tritt als Zwischenproc. auf. Die wss. Lag. zers. sich langsam bei gewöhnlicher Temperatur, schnell beim Erhitzen unter Bildung von CO_2 u. einer noch in Unters. befindlichen Substanz. Phenylhydrazin giebt zwei krystallinische Verbb., eine von silberweißer und eine von goldgelber Farbe. Der Methyläther ist bei 150° flüchtig und kann in Krystallen sublimiert werden. Die Ammonium-, Natrium- und Bariumsalze krystallisieren gut. Die Säure ist der Dioxysäure in der geringen Löslichkeit des Natriumsalzes etwas ähnlich, unterscheidet sich aber in anderer Hinsicht von ihr. Die Unters. wird fortgesetzt und auf die Oxydation anderer Substanzen in Ggw. von Ferrosalzen ausgedehnt. (London Chem. Soc. [21/7.]; Chem. News 70. 45. 27/7.) BODLÄNDER.

G. Carrara, *Selenetine*. Vf. beschreibt die den als Thetine bezeichneten Schwefelverbindungen analogen Selenverbindungen. Durch Einw. äquimolekularer Mengen von Äthylselenid auf Bromessigsäure erhält man leicht eine aus zerfließlichen Krystallen bestehende M., die bei 74° schm. Die Zus. entspricht der Formel $\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix} > Se < \begin{matrix} Br \\ CH_2COOH \end{matrix}$. Wie die entsprechende Schwefelverb. (vgl. 93. I. 824) kann auch diese Verb. ein gut krystallisiertes Chloroplatinat geben. Dasselbe schm. unter Zers. zwischen 150—151°. Das *Diäthylselenetinbromid*, wie Vf. die vorliegende Verbindung nennt, läßt sich durch frisch gefälltes Silberoxyd in das entsprechende *Diäthylselenetinkhydrat* $\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix} > Se < \begin{matrix} OH \\ OH, COOH \end{matrix}$ umwandeln, das man zunächst als farbloses Öl erhält, das nach mehreren Tagen über Schwefelsäure zu einer krystallinischen, zerfließlichen M. gesteht, die saure Reaktion hat. Vf. hat nun versucht, eine isomere Verbindung

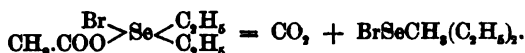
$\text{C}_2\text{H}_5\text{Se} < \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{COO.CH}_3 \end{smallmatrix}$ darzustellen, indem er auf Dibromäthylselenid Silberacetat in solcher Menge einwirken liefs, daß nur ein Atom Brom entfernt werden konnte:



Das Prod. bestand indes aus *Triäthylselenin*, das offenbar nach folgender Gleichung aus dem Dibromäthylselenid durch Einw. von W. entstehen konnte:

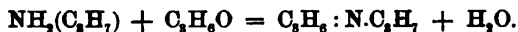


Die Entstehung des Triäthylselenins hat Vf. in jeder Weise sichergestellt, namentlich ist auch eine Verwechslung mit *Diäthylmethylselenin* ausgeschlossen. Die genaue Unterscheidung zwischen beiden Verbb. war deshalb notwendig, weil das Auftreten des Diäthylmethylselenins für die Existenz der gesuchten isomeren Verb. gesprochen haben würde, die sich in folgender Weise zers. konnte:

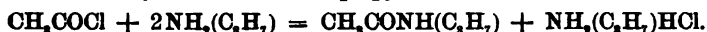


Da sich nicht *Diäthylmethylselenin*, sondern Triäthylselenin gebildet hat, so fällt damit auch jede Notwendigkeit weg, jene gesuchte isomere Verb. als Zwischenprod. anzunehmen. (Rendiconti della Acad. dei Lincei (Roma) [5.] 3. II. 32—37. Sep. v. Vf.) SACHSSE.

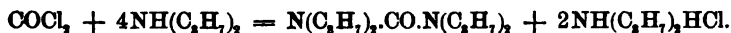
F. Chancel, *Derivate der Propylamine*. *Propylpropyldenamin*, $\text{C}_3\text{H}_7\text{—N—C}_3\text{H}_7$. Man erhält diese Base durch Einw. von Propylaldehyd auf Monopropylamin. Die Rk. erfolgt sofort und unter starker Wärmeentwicklung nach der Gleichung:



Das Propylpropyldenamin ist eine farblose, bewegliche Fl. von ammoniakalischem Geruch. K. 102°, D₄ 0,84 in W. wl. Durch eine umgekehrte Rk. hat die Base die Neigung, wieder in Propylaldehyd und Propylamin zu zerfallen. Diese mit Wasseraufnahme verbundene Spaltung erfolgt so leicht durch Säuren, daß man keine Salze darstellen kann. — *Monopropylacetamid*, $\text{CH}_3\text{CONH}(\text{C}_3\text{H}_7)$. Man kann diese Verb. durch Einw. von Acetylchlorid auf Monopropylamin erhalten:



Bequemer ist es, das Propylacetamid durch Einw. von Essigäther auf Propylamin in äquimolekularen Verhältnissen bei 140—150° im zugeschmolzenen Rohre darzustellen. Das Propylacetamid ist eine farblose, etwas sirupartige Fl., die bei 222—223° ohne Zers. dest. — *Dipropylacetamid*, $\text{CH}_3\text{CON}(\text{C}_3\text{H}_7)_2$, wurde durch Einw. von Acetylchlorid auf Dipropylamin erhalten. — *Tetrapropylharnstoff*, $\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{CO.N}(\text{C}_3\text{H}_7)_2$, wurde dargestellt durch Einw. von Kohlenoxychlorid auf Dipropylamin:



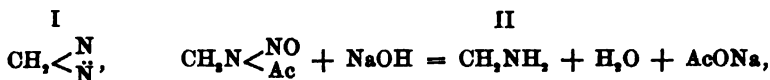
Der Harnstoff ist eine dickliche Fl. von aromatischem Geruch, K. 258° ohne Zers. D₄ 0,905, unl. in W., l. in A. u. Bzl. (C. r. 119. 233—35. [16/7.*]) SACHSSE.

E. Fleurent, *Amidosäuren bei der Spaltung vegetabilischer Proteinsubstanzen*. Vf. liefs auf *Asparaginsäure* bei hoher Temperatur u. unter starkem Drucke Barytwasser einwirken, wobei fast der ganze Stickstoff der Säure in Ammoniak umgewandelt u. als solches entwickelt wurde. Als weitere Zersetzungsprod. ergaben sich Oxalsäure, Bernsteinsäure und Essigsäure, und außerdem hatte sich ein Gas gebildet, das bei der Öffnung des Autoklaven unter starkem Druck entwich. Ob dieses Gas aus einem KW-stoff oder aus H bestand, wurde nicht ermittelt. Auch Glutaminsäure, bei der die Einw. des Baryts absichtlich etwas mäßiger gehalten wurde, entwickelt einen Teil ihres N als NH_3 . (C. r. 119. 231—33. [16/7.*]) SACHSSE.

Johannes Thiele und Arthur Lachman, Über das Nitramid. Vor kurzem (Seite 147) zeigten Vff., daß sich aus Urethan durch Salpeterschwefelsäure leicht Nitrourethan, $\text{NO}, \text{NHCOOC}_2\text{H}_5$, bildet. Auf Zusatz von konz. methylalkoh. KOH -Lsg. wird die konz. Nitrourethanlag. in *nitrocarbaminsaures Kalium*, $\text{NO}_2, \text{NK}, \text{COOK}$, Blätter, verwandelt, das beim Auflösen in W. sofort in K_2CO_3 u. N_2O zerfällt. Wird das K-Salz dagegen in ein Gemisch von Eis mit überschüssiger H_2SO_4 eingetragen, so zerfällt die frei werdende Nitrocarbaminsäure in *Nitramid*, wasserhelle Prismen, F. 72° , u. CO_2 . Schon bei Zimmertemperatur etwas flüchtig; ll. in Ä., A., W., Aceton, swl. in Bzl., unl. in Lignoïn. Wss. Lsg. reagiert stark sauer. Leicht zers.; schon durch Mischen mit CuO , PbCrO_4 , Glaspulver zerfällt es unter Erhitzung in N_2O u. W. Formel: NH_2NO_2 . Wider Erwarten wird Nitramid nicht nur von Ätsalkalien, sondern auch von Carbonaten, NH_3 , Borax u. Na-Acetat in der Kälte momentan in N_2O u. W. zers. Salze in Lsg. scheinen nicht existenzfähig zu sein. Alkoh. NH_3 fällt aus der äth. Lsg. ein Salz, das sich sofort zers. Konz. H_2SO_4 oder h. W. zers. ebenfalls. Bei der Reduktion entsteht wahrscheinlich Hydrazin. — **MATHIEU-PLESSY** will bereits 1892 durch Erhitzen von NH_4NO_2 mit Oxalsäure das Nitrat einer Base NH_2NO , dargestellt haben, hat aber weder Eigenschaften, noch Analysen angegeben. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 1909—10. 23/7. [9/7.] München. Labor. der Akad. d. Wiss.)

HEFELMANN.

H. v. Pechmann, Über Diazomethan. Acylierte Nitrosamine der Formel $\text{NR} \cdot \text{Ac} \cdot \text{NO}$, worin $\text{R} = \text{CH}_3$, C_2H_5 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$, etc. und $\text{Ac} = \text{CH}_3\text{CO}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$, CONH_2 , COOC_2H_5 , werden durch Säuren unter Freiwerden von N_2O_2 , durch NH_3 , primäre u. sekundäre aliphatische Amine unter N-Entw. zers., dagegen durch Einw. von Alkalien in gelbe Körper umgewandelt, welche wahrscheinlich Diazoverbb. der Methankohlenwasserstoffe repräsentieren. Mit voller Bestimmtheit ist dies bisher nur für einen einzigen Fall nachgewiesen worden. Durch Einw. von Alkalien auf Nitrosomethylbenzamid, Nitrosomethylurethan u. ähnliche Nitrosoderivate des Methylamins entsteht u. a. ein gelbes Gas (50% Ausbeute), daß das lang gesuchte *Diazomethan*, CH_2N_2 , ist. Die Verb. ist bei gewöhnlicher Temperatur ein gelbes Gas, das sich durch Kälte wahrscheinlich zu einer gelben Fl. kondensieren läßt. Scheinbar geruchlos, höchst giftig. Erzeugt zunächst Atemnot, Brustschmerzen und Abgeschlagenheit. Es entspricht nicht den aromatischen Diazokörpern, sondern dem Diazoessigäther, dessen Muttersubstanz Diazomethan ist. Konstitution (I), Entstehung



aus acylierten Nitrosaminen wahrscheinlich im Sinne von Gleichung II.

Diazomethan wird in äther. Lsg. durch verd. Säuren u. W. momentan unter N-Entw. zers.:



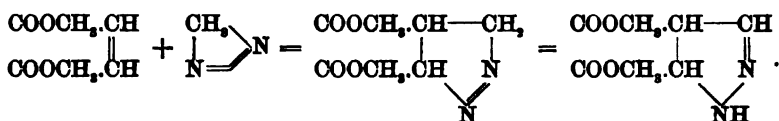
Etwas beständiger gegen A. Wie Diazoessigäther nach CURTIUS durch J unter N-Abspaltung in Dijodessigäther übergeht, so liefert Diazomethan unter denselben Umständen N und Methyljodid.



Verbrauchtes J und N sind etwa äquivalent, wenn man den Vers. im Azotometer durchführt. Auch durch Titrieren mit J läßt sich der Gehalt einer äth. Diazomethanlag. leicht feststellen. Methylenjodid wurde charakterisiert.

Verhalten gegen Fumarsäuremethyläther. Diazoessigäther bildet mit den Äthern ungesättigter Säuren nach E. BUCHNER (A. 273. 214) Pyrazolincarbonsäure-

ester, die beim Sd. mit Mineralsäuren Hydrazin liefern, bei der Dest. in N u. Trimethylencarbonsäureester zerfallen. Diazomethan zerfällt im Sinne der Gleichung:



Pyrazolin-4,5-dicarbon säuremethylester, glänz. rhomb. Täfelchen, F. 97°, 100%, Ausbeute. Ähnlich dem von BUCHNER beschriebenen 3,5-Dicarbonester. Beim Sd. mit verd. HCl wird CO₂ abgespalten u. salzsaures Hydrazin ausgeschieden. In kleinen Mengen unzers. destillierbar. Beim Sd. wird aller N, u. zwar 80% als N, der Rest als NH₃ und CH₃NH₂ abgeschieden. Bei 200–202° destilliert ein farbloses Öl, das nach Verseifung mit KOH die cis-trans-Trimethylen-1,2-dicarbon säure von BUCHNER liefert.

Gegen AgNO₃ u. FEHLING'sche Lsg. verhält sich Diazomethan wie Diazoessigäther; HgO wird schon in der Kälte reduziert. Bei Anwendung von Diazoäthan trat Geruch nach Hg(C₂H₅)₂ auf. Kork wird wie durch Cl gebleicht. Diazoäthan wurde analog dem Diazomethan dargestellt. Bisher arbeitete Vf. nur mit äth. Lsgg. des Diazomethans. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 1888–91. 23/7. [28/6.] München. Labor. d. Akad. d. Wiss.) HEFELMANN.

A. Combes, Synthese von Hexamethylenderivaten. Setzt man zu reinem Butyrylchlorid wasserfreies Chloraluminium, so entwickelt sich von 60° an regelmäßig u. reichlich HCl, und man erhält als Hauptprod. eine farblose, krystallinische Substanz, die bei 107° schmilzt und unter einem Drucke von 15 mm bei 216° siedet. Die Formel der Substanz ist C₁₁H₁₈O₆, und ihre Bildung wird einfach ausgedrückt durch die Gleichung:

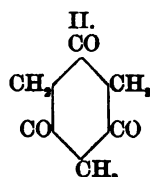
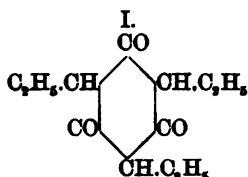


Das Resultat wird ein ganz anderes, wenn man das Butyrylchlorid nicht allein, sondern in überschüssigem Chlf. verteilt anwendet. Man erhält auch eine HCl-Entwicklung, daneben aber eine bei 144° sd., angenehm riechende Fl., die Butyron ist. Die Verb. C₁₁H₁₈O₆ verhält sich wie eine einbasische Säure, ohne indes eine wirkliche Säurefunktion zu besitzen.

Erhitzt man die Verb. C₁₁H₁₈O₆ mit überschüssiger Kalilauge mehrere Stunden auf 150–160°, so spaltet sie sich in Butyron, normale Buttersäure und CO₂:



Als wahrscheinlichste Formel für die Verb. C₁₁H₁₈O₆ hat man die nebenstehende eines Triäthylcyclohexantrions (I.), wofür auch folgende Thatfachen sprechen. Bei Wasserbadtemperatur reagiert die Verb. C₁₁H₁₈O₆ auf 3 Mol. Phenylhydrazin u. giebt ein festes, wenig beständiges Triazon. Bei der Destillation mit Zinkpulver erhält man außer anderen KW-stoffen einen KW-stoff, der bei derselben Temperatur sd., wie das symmetrische Triäthylbenzol. Das Phloroglucin (II.) muß nach der Synthese BAEYER's

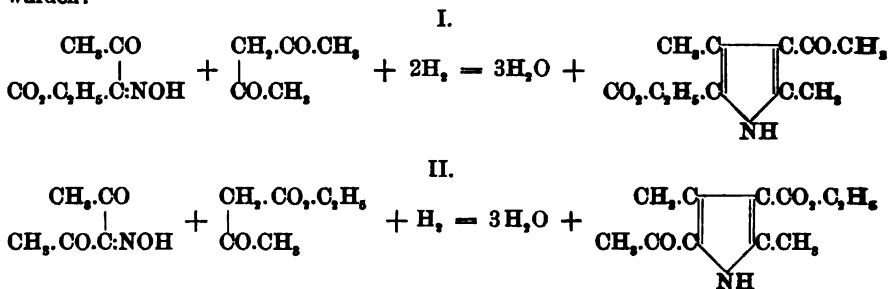


als Cyclohexantrion bezeichnet werden. Es verhält sich in allen Rkk. wie die Verb. C₁₁H₁₈O₆. Erhitzt man Phloroglucin mit Kalilauge auf 160°, so erhält man Aceton,

CO₂ u. Essigsäure. Diese Spaltung ist der Spaltung von C₁₁H₁₈O₂ durch Kalilauge ganz analog und sehr leicht zu erhalten, wenn die Kalilauge hinreichend verd. ist. Das Phloroglucin kann bekanntlich der Einw. schmelzenden Kalis einige Zeit widerstehen, dennoch geht dabei die eben erwähnte Spaltung vor sich und ist die Ursache der schlechten Ausbeute bei der Darstellung des Phloroglucins aus Resorcin und schm. Natron.

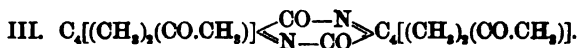
Aus den Mitteilungen des Vf. folgt, daß die durch Einw. von Chloraluminium auf Butyrylchlorid erhaltene Verb. *Triäthylphloroglucin* (*Iriäthyl-1,3,5-cyclohexantrion-2,4,6* ist. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] 11. 710—17. 20/7.). SACHSE.

C. U. Zanetti u. E. Levi, *Synthese von Pyrrolverbindungen aus Nitrosoketonen*. In einer früheren Arbeit (93. II. 30) hat ZANETTI gezeigt, daß das Acetylaceton, ähnlich wie nach KNORR der Acetessigester, Pyrrolerivate geben kann, wenn man ein äquimolekulares Gemisch des Ketons mit seinem Nitrosylderivate der Einw. von naszierendem H aussetzt. Dadurch ließ sich voraussetzen, daß bei Anwendung jener KNORR'schen Rk. auf ein äquimolekulares Gemisch des Acetylacetons und des Nitrosoacetessigesters, oder auf ein äquimolekulares Gemisch von Nitrosoacetylaceton und Acetessigester zwei isomere Tetrasubstituierte Pyrrolerivate erhalten werden würden:



Die Erfahrung hat diese Ansicht bestätigt. Das nach der Gleichung I. erhaltene Prod. ist der Äthylester der *Dimethylacetylcarbopyrrolsäure*, Krystalle, die bei 143° schm., aus dem man durch Verseifung die *αβ-Dimethyl-β-acetyl-α'-carbopyrrolsäure* leicht darstellen kann. Diese Säure verliert beim Erhitzen leicht CO₂ und giebt dadurch *αβ-Dimethyl-β-acetylpyrrol*, C₈H₁₁NO. Diese Verb. bildet glänzende, weißse Nadelchen, die bei 139—140° schm.

Einw. von Essigsäureanhydrid auf *αβ'-Dimethyl-β-acetyl-α'-carbopyrrolsäure*. Aus den Vers. von CIAMICIAN und SILBER u. a. ist bekannt, daß, wenn in den Säuren der Pyrrolreihe das Carboxyl der Imidgruppe benachbart ist, die entsprechenden Imidanhydride entstehen können, die man als Pyrokolle bezeichnet. Vf. erhielt bei Einw. von Essigsäureanhydrid eine bei 206—208° schm. Substanz, deren Analyse die mit einem Pyrokoll von der Formel C₈H₉NO₂ übereinstimmende Zus. ergab. Das kryoskopische Verhalten nötigte indes, die Formel auf C₁₈H₁₈N₂O₄ zu verdoppeln. Die Konstitution des *Tetramethyldiacetylpyrokolls* ist daher:

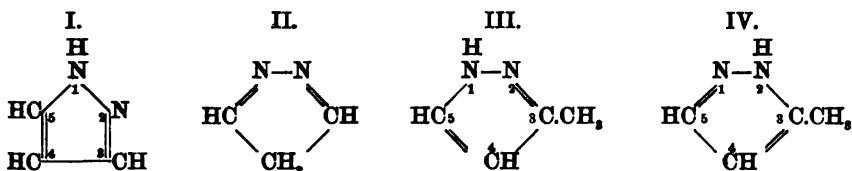


Wendet man statt Acetylaceton u. Nitrosoacetessigester das Nitrosoacetylaceton und Acetessigester an, verfährt man also nach der obigen Gleichung II., so erhält man den Äthylester der *αβ-Dimethyl-α-acetyl-β-pyrrolcarbonsäure*, aus dem dann durch Verseifen die Säure selbst dargestellt wird. Dieselbe schmilzt bei 252—254°. MAGNANINI hat dieselbe Säure früher schon auf anderem Wege dargestellt u. ihren F. zu 152—158° angegeben. Diese Angabe beruht auf einem Druckfehler, wie MAG-

NANINI mittelt, und ist durch 252—258° zu ersetzen. Durch Erhitzen verliert die Säure CO₂ und geht in $\alpha\beta$ -Dimethyl- α -acetylpyrrol über, das bei 122° schm. Bei Einw. von Essigsäureanhydrid auf die $\alpha\beta$ -Dimethyl- α -acetyl- β -pyrrolcarbonsäure entsteht, wie vorauszusehen war, keine Pyrokollverb. (Gaz. chim. ital. 24. I. 546 bis 554. 4/7. Bologna.) SACHSSE.

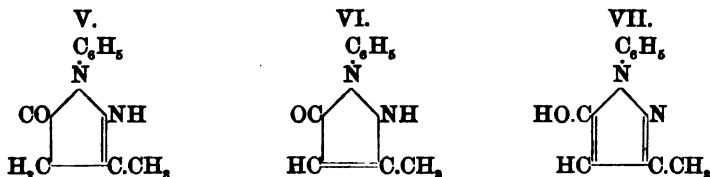
L. Knorr, *Über Tautomeriefälle in der Pyrazolreihe*. Die gebräuchliche unsymmetrische Pyrazolformel I. läßt vier isomere Monoderivate erwarten, z. B. das 1, 3, 4- und das 5-Methylpyrazol. Von diesen sind jedoch das 3- und das 5-Methylpyrazol identisch, wie durch Oxydation von 1-Phenyl-3-methylpyrazol und 1-Phenyl-5-methylpyrazol nachgewiesen wurde. Beide Isomere geben bei der Einwirkung von KMnO₄ in saurer Lsg. unter Verbrennung des Phenylrestes dasselbe Methylpyrazol, K. 20°. Auch auf synthetischem Wege aus Formylaceton und Hydrazinhydrat konnte nur dieses Methylpyrazol als einziges Prod. gewonnen werden, ebenso wie auch durch Kondensation der Acetonoxalsäure mit Hydrazinhydrat oder besser Hydrazinsulfat und Natronlauge und Destillation der so gewonnenen Methylpyrazolcarbonsäure.

Die Identität der beiden Methylpyrazole läßt sich durch drei Hypothesen erklären: 1. durch die Annahme, daß das Pyrazol die symmetrische Formel II. besitze; dagegen spricht die Bildung eines Silbersalzes, welches Silber an Stickstoff gebunden enthält; 2. durch die Annahme, daß von den beiden Methylpyrazolen eines labil ist und sich in das andere stabile verwandelt. Zu einer solchen Umlagerung dürfte in diesem Falle kein genügender Grund vorhanden sein; 3. könnte man, der Hypothese LAAR's u. den Ausführungen KEKULÉ's über das Benzol folgend, die Erklärung in der intramolekularen Atombewegung suchen. Diese Erklärung erscheint als die wahrscheinlichste. Das Methylpyrazol würde danach abwechselnd die Formeln III. und IV. als Grenzphasen der intramolekularen Atom-



bewegung besitzen. Nach dieser Auffassung ist das Pyrazol symmetrisch gebaut, wodurch die auffallenden physikalischen Eigenschaften desselben ihre Erklärung finden.

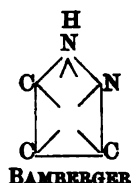
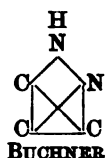
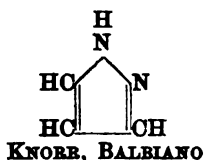
Einen zweiten bemerkenswerten Fall von Tautomerie bietet das Phenylmethylpyrazolon. Für dasselbe kamen bis jetzt zwei Formeln, die Methylenformel V. und die Imidformel VI., in Betracht, nach welcher die Substanz bei der Antipyrinbildung reagiert.



Bei dem Studium der Alkylierung des Phenylmethylpyrazolons hat sich nun gezeigt, daß diese Substanz noch im Sinne einer dritten Formel VII. (der Phenolform) zu reagieren vermag. Von den sechs Methylderivaten, welche sich bei der Methylierung mit Jodmethyl u. Natriummethylat gewinnen lassen, entsprechen zwei

dieser Formel. Auch hier ist die Erklärung in der intramolekularen Atombewegung zu suchen, in der Weise, daß das Imid und die Phenolform die Grenzphasen der Atombewegung darstellen, während die Methylenform den mittleren Zustand des Moleküls ausdrückt. Die Abkömmlinge der Phenolform des technischen Pyrazolons sind wahre Pyrazole. Ihre Salze dissociieren mit Wasser. Nach der Reduktion mit Natrium u. A. zeigen sie die bekannte Pyrazolinreaktion unter Bildung von 1-Phenyl-3-methylpyrazolin. Bei der Spaltung mit HCl gewinnt man technisches Pyrazolon neben Indolderivaten. Beim Erhitzen mit Jodmethyl entsteht Antipyrin. In den physiologischen Eigenschaften zeigen diese Phenoläther große Ähnlichkeit mit dem Pyrazol und Methylpyrazol. Antipyretisch wirken sie nicht, im Gegensatz zu den Alkylderivaten der Imid- und der Methylenform. (Verh. d. Vers. deutsch. Ntf. u. Ärzte 1893. II. 113—17. September 1893. Jena.) MEYER.

Ludwig Knorr, *Untersuchungen in der Pyrazolreihe*. (1. Abhandlung.) Über die Konstitution des Pyrazols. Nach den vom Vf. früher beschriebenen Methoden zur Darst. von Pyrazolen aus Hydrazinen wurden zunächst mittels des Phenylhydrazins und anderer aromatischer Hydrazine Derivate des 1-Phenylpyrazols dargestellt. Weiter verwendete Vf. zu Pyrazolsynthesen das Methylhydrazin und in den letzten Jahren Hydrazinhydrat. Als wichtigstes Resultat ergab sich hinsichtlich der Konstitution des Pyrazols, daß das Molekül desselben symmetrisch gebaut ist, zu welchem Ergebnis die gebräuchlichen Pyrazolformeln:



im Widerspruch stehen. Sie lassen die Existenz von vier isomeren Monomethylpyrazolen erwarten, von welchen sich aber zwei, nämlich das 3-Methylpyrazol und das 5-Methylpyrazol als identisch erwiesen, und sind demnach die Stellen 3 u. 5 im Pyrazolkern gleichwertig.

Zur Erklärung der Identität des 3-Methylpyrazols und des 5-Methylpyrazols sind zwei Hypothesen möglich, nämlich:

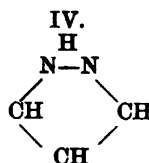
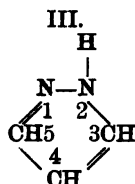
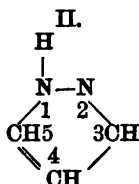
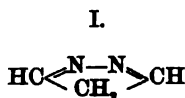
1. „Dem Pyrazol kommt die symmetrische Formel I. zu“ (Methylenformel). Gegen diese spricht die Thatsache, daß die Pyrazole das Verhalten sekundärer Basen zeigen.

2. „Die Identität von 3- und 5-Methylpyrazol ist bedingt durch die intramolekulare Atombewegung des Pyrazols. Beide Formen stellen Phasen der Atombewegung dar, so daß die Isomerie der Tautomerie Platz macht.“

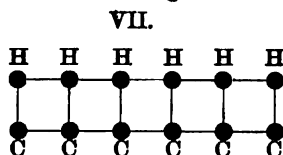
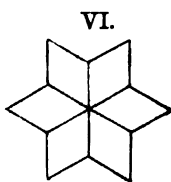
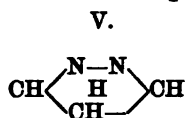
Diese Hypothese ist der von KÉKULÉ hinsichtlich des Benzols aufgestellten Oscillationshypothese vollständig analog. Der Pyrazolkern enthält als Ringglieder zweifellos zwei Stickstoffatome und drei Methine. Nimmt man nun an, daß die Stellung der zwei Doppelbindungen keine unveränderlich starre, sondern eine fließende sei, so müßte die Oscillation der Ringatome von einem Platzwechsel eines Wasserstoffatoms begleitet sein, indem bald dem einen, bald dem anderen Ringgliede die fünfte Valenz zuwächst, die an der Bildung der zwei Doppelbindungen nicht beteiligt ist. Hierbei sind wieder drei Möglichkeiten vorhanden. 1. *Möglichkeit*: Die Kohlenstoffatome 3 und 5 treten mit ihren beiden Nachbaratomen abwechselnd in einfache und doppelte Bindung, so daß das vierte Wasserstoffatom, zwischen den beiden Stickstoffatomen oscillierend, abwechselnd in die Anziehungs-

sphäre des einen und des anderen einschwingt. Den beiden Formeln II. und III. würde dann als mittlerer Zustand die Formel IV. entsprechen.

Vf. hält diese Hypothese für die wahrscheinlichste, weil sie am besten mit der Theorie des Benzols im Einklang steht.



2. *Möglichkeit*: Als Schwingungsphasen treten die beiden Iminformen neben der Methylenform auf. — 3. *Möglichkeit*: Die fließenden Doppelbindungen gruppieren sich der Reihe nach in den fünf möglichen Arten, so daß das vierte Wasserstoffatom von einem Ringglied zum nächsten wandert und so den Pyrazolkern vollständig umkreist. Dieser Bewegungszustand kann durch die Pyrazolformel V. angedeutet werden.



Grundriss.

Seitenansicht (aufgerollt).

Entsprechend der überraschenden Ähnlichkeit des Pyrazols mit dem Bzl. werden auch die Valenzverhältnisse der Methingruppen beider die gleichen sein, und stehen daher die Konstitutionsfragen beider Ringmoleküle im innigsten Zusammenhang.

Vf. zieht deshalb die Konstitutionsfrage des Benzols in den Kreis dieser Betrachtungen und kommt zum Schluss, daß nur die Oscillationsformel KEKULÉ's den Thatsachen entspricht. Nach den Prismenformeln der Phtalsäure und Terephtalsäure im Modell müßte die letztere ein Anhydrid bilden, die erstere aber nicht, was mit den Thatsachen im Widerspruch steht. Dieser und andere Gründe (v. BAEYER, LADENBURG) sprechen gegen die LADENBURG'sche Prismenformel.

Hinsichtlich „der zentrischen und Diagonalformel“ lassen sich ähnliche Bedenken geltend machen. Nach der von v. BAEYER graphisch (88. 740) dargestellten Konfiguration des Benzolmoleküls (VI und VII) werden alle Wasserstoffatome auf der einen Seite der Ringebene angenommen, weshalb diese nur eine von acht theoretisch möglichen isomeren Formen darstellt, und ist es auffällig, warum von diesen hypothetischen acht isomeren Benzolen nur eines existenzfähig sein sollte. Die Form (VII) v. BAEYER's macht auch die Unterschiede im Verhalten der Phtalsäure und Terephtalsäure nicht verständlich, weil die wasserstofftragenden sechs Valenzen in einem derartigen Bzl. alle parallel gerichtet sind.

Die KEKULÉ'sche Benzolformel steht in ihren theoretischen Konsequenzen, die sich aus den allgemein geltenden Anschauungen ableiten, in vollkommener Übereinstimmung mit den bekannten Thatsachen. Die Theorie fordert z. B. die Existenz der Periderivate des Naphtalins, und stellen Acenaphten, Naphtostyryl etc. derartige neungliedrige Metaringe des Benzols dar. Den Grund, warum die KEKULÉ'sche Hypothese nicht allgemeine Anerkennung fand, sieht Verf. darin, daß KEKULÉ dieselbe durch eine weitere Hypothese über die Form der intramolekularen Atombewegung und über die Bedeutung der Wertigkeit zu stützen suchte, die heute mit den Ansichten der meisten Chemiker wohl nicht mehr harmonieren.

Klarere Vorstellungen über die intramolekulare Atombewegung im Benzol und Pyrazol lassen sich aus den Ansichten des Vf. über die Ursache der Wertigkeit ableiten, wobei sich Vf. zunächst auf den Kohlenstoff beschränkt.

Vf. denkt sich die Valenzen bedingt durch die Gliederung der Atome in besondere, räumlich gesonderte Massen (*Valenzkörper*). Jeder Valenzkörper hält andere Valenzkörper durch Anziehung fest. So viele Valenzkörper ein Atom besitzt, so viele Valenzeinheiten kommen ihm zu. Die einfache Bindung zweier Atome besteht in der Berührung (möglichste Annäherung) zweier Valenzkörper, die doppelte Bindung in der Berührung von zwei Paaren, die dreifache Bindung in der Berührung von drei Paaren von Valenzkörpern. Es ergaben sich demnach zwei Sätze:

1. Die Wertigkeit ist bestimmt durch die relative Anzahl der in einem Atom vorhandenen Valenzkörper.

2. Die Bindungen kommen zu Stande durch Berührung von Valenzkörpern.

Aus praktischen Gründen stellt Vf. an Zeichnungen und Modellen die Valenzkörper als Kugeln dar, und zeigt sich daher z. B. das Kohlenstoffatom als ein Kugelhäufchen von vier gleichen, in den Ecken eines Tetraëders gelegenen Kugeln. Die Hypothese des Vf. setzt zum Unterschied von den bisherigen Ansichten an die Stelle von „gerichteten Kräften“ „gerichtete Massen“, die Valenzkörper.

Unter der Annahme, daß die Entfernung der verbundenen Valenzkörper sich nicht oder nur unerheblich verändere, kann:

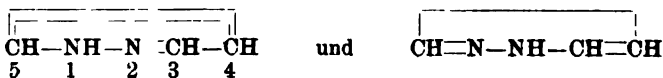
1. Die Bewegung zweier einfach gebundener Atome im einfachsten Falle in der Rotation um die Axen bestehen, welche die Schwerpunkte mit den Berührungspunkten verbinden. Bei dieser Rotation werden sich Schwankungen der Rotationsaxen im Sinne der Kreiselchwankungen zeigen. Die Bahn der Atomschwerpunkte wird kreisförmig, elliptisch oder eine verschlungene Figur sein können.

2. Bei doppelter Bindung sind lediglich dem Flügelschlage vergleichbare Schwankungen um die Axe, welche die Berührungspunkte der Valenzkörper verbindet, denkbar.

3. Dreifach gebundene Atome sind als starres System zu denken. Die Atombewegungen in längeren Ketten setzen sich in komplizierter Weise aus obigen Einzelbewegungen zusammen. Der Verlust der Aktivität optisch aktiver Moleküle beim Erhitzen und andere intramolekulare Umlagerungen werden durch Lockern und schließliches Lösen des Zusammenhangs gebundener Valenzkörper bei Temperatursteigerung erklärt.

Vf. entwickelt diese Verhältnisse an Kugelschematen, desgleichen den Übergang des Systems $C \equiv C - C$ in das System $C - C \equiv C$. Eine Drehung der Atome im Betrage von 30° im Sinne von Friktionsrädern führt zu einer Zwischenlage, über 30° hinaus zum Übergang in das andere System. Diesen Bewegungszustand bezeichnet Vf. als den Zustand der fließenden Doppelbindung und stellt die Atombewegung im Benzol und Pyrazol graphisch dar.

Die Bewegung der Kohlenstoffatome im Bzl. erscheint als eine Wellenbewegung, welche den Benzolring durchzieht. Diese Wellenbewegung ist im Dihydrobenzol nicht mehr möglich, indem die verbleibenden zwei Doppelbindungen aus „fließenden“ zu „paarweise bestimmten“ werden. Dasselbe gilt für Naphtalin und Chinolin. Es stehen somit die Ergebnisse der Arbeiten v. BAEYER's und BAMBERGER's mit KEKULÉ's Oscillationsformel im Einklang, und hat man nur die Eigenschaften des Benzols dem besonderen Zustande „kinetischer Energie“ im Bzl. anstatt der „potentiellen Energie“ zuzuschreiben. Im Anschluß an die Vorstellungen der Atombewegung im Benzol stellt Vf. jene im Pyrazol graphisch dar, und zwar in den Phasen:

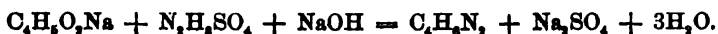


Die Kohlenstoffatome führen hierbei in der Zeiteinheit eine Oscillation von 60° genau wie im Benzol aus, während beide Stickstoffatome im gleichen Sinne und nur im Betrage von 30° oscillieren.

Die Identität des 3-Methylpyrazols mit dem 5-Methylpyrazol, ferner jene der 1,2-Disubstitutionsprod. des Benzols mit den entsprechenden 1,6-Derivaten gehören zu den Erscheinungen der Tautomerie (LAAE). Vf. erkennt die LAAE'sche Hypothese mit der Einschränkung an, daß die Tautomerie erst über einer bestimmten Temperaturgrenze in Erscheinung tritt, wenn also die kinetische Energie des Moleküls bis zu einem gewissen Grade gesteigert ist. Unter dieser Grenze werden die desmotropen Formen dauernd existieren können, und dann muß die Isomerie zur Wahrnehmung kommen. Viele desmotrope Formen können schon bei gewöhnlicher Temperatur nicht mehr dauernd existieren, sondern müssen unter fortwährender Umbildung als Bewegungsphasen erscheinen. Verbb. vom Typus des Acetessigesters sind so lange als „tautomere“ im Sinne LAAE's anzusprechen, bis es gelingt, die beiden desmotropen Formen wirklich darzustellen.

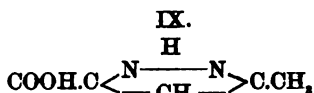
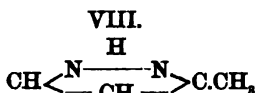
Vf. ist also entgegen NER der Ansicht, daß die Begriffe „Desmotropie“, „labile Form“ und „Tautomerie“ ihre Geltung behalten werden, und daß diese Molekularzustände nach einander bei wachsender kinetischer Energie der Atombewegung auftreten. (LIEBIG's Ann. 279.188—216. 14/6. [April.] Jena. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

L. KNORR und J. MACDONALD, *Über das 3(5)-Methylprazol*. 1. Darst. aus Oxymethylenaceton: Man fügt zu Natriumformylacetonlösung Hydrazinsulfatpulver und konz. Natronlauge (gute Kühlung):



Das Methylpyrazol (VIII) (K. 204°) scheidet sich zum Teil als Öl ab. Nebenprod.: etwas Dimethylmethylenhydrazin.

2. Darst. aus Acetonoxalester: Man verseift Natriumacetonoxalester mit Kalilauge und fügt Hydrazinsulfatpulver unter Kühlung hinzu, worauf sich die 3,5-Methylpyrazolcarbonsäure, (IX), $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_2$ (F. 236° unter Zers.; Prismen aus h. W.) ausscheidet. Letztere zerfällt bei langsamer Dest. in CO_2 und Methylpyrazol (K. 204°).



Äthylester der 3,5-Methylpyrazolcarbonsäure, $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$ (F. 82—83°, rechtwinkelige Tafeln aus Lg.).

3. Darst. aus 1-Phenyl-3-methylpyrazol: Entweder durch direkte Oxydation des Phenylmethylpyrazols in schwefelsaurer Lsg. mittels KMnO_4 oder in besserer Ausbeute durch Verwandeln des Phenylmethylpyrazols mittels rauch. HNO_3 in 1-Nitrophenyl-3-methylpyrazol, $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2$ (F. 166°, Nadeln aus A.), Red. dieses mit Sn und HCl in 1-Amidophenyl-3-methylpyrazol, $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}_2$ (F. 99°, Prismen aus h. W.) und Oxydation des letzteren in schwefelsaurer Lsg. mit KMnO_4 .

4. Darst. aus 1-Phenyl-5-methylpyrazol: Nach gleichen Methoden wie nach (3). — Zwischenprod.: 1-Nitrophenyl-5-methylpyrazol-3-carbonsäure, $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_4$ (F. 122—124°, unl. in k. W.); — 1-Nitrophenyl-5-methylpyrazol, $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2$ (F. 161°, Blättchen aus A.); — 1-Amidophenyl-5-methylpyrazol, $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}_2$ (F. 201—202°, Prismen aus W.; ll. in A.).

Das 3-Methylpyrazol, $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_2$ (K. 204°, leicht bewegliches, wasserhelles Öl; vermischt sich mit W., A., Ä. in jedem Verhältnis; Geruch eigentümlich süßlich; wirkt physiologisch wie Pyrazol; lokalanästhesierend und zugleich reizend) liefert u. a. folgende Derivate: 1. Silbersalz, $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_2\text{Ag}$, voluminöser Nd.; — 2. Silberdoppelsalz,

($C_4H_5N_3$), $AgNO_3$ (F. 121°, Lamellen); — 3. *Quecksilberdoppelsalz*, ($C_4H_5N_3$), $3HgCl_2$ (F. 165–168°, Nadeln); — 4. Bromverb., $C_4H_5N_3Br$ (F. 67°); — 5. 4-Nitro-3-methylpyrazol, $C_4H_5N_3O_2$ (F. 134°, K. 325° bei 748 mm, Prismen aus W.); — 6. *Sulfosäure* (F. 257–258°), resp. deren *Bariumsalz*, ($C_4H_5N_3SO_3$), Ba, (perlmutterglzd. Blättchen); — 7. *Dimethylpyrazoljodmethylat*, $N_2C_2H_2(CH_3)_2.CH_3J$, (Z. 252°, Nadeln aus Chlf.), mittels CH_3J -Überschufs; — 8. *Pyrazol-3-carbonsäure*, $C_4H_4N_2O_3$ (Z. 210–214° in CO_2 und Pyrazol; Prismensterne aus W.), mittels $KMnO_4$, identisch mit der Säure (F. 208–210°) von BUCHNER und PAPENDIECK (93. I. 726. 728). — (LIEBIG's Ann. 279. 188–232. 14/6. [April]. Jena Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

C. J. Lintner, *Über den Abbau der Stärke durch Diastase*. Die Hypothese von BROWN und MORRIS, nach welcher das Stärkemolekül in fünf — FEHLING'sche Leg. nicht reduzierende — Dextrine zerfällt, von denen vier unter Bildung einer grossen Menge von Zwischenprodd., der sogen. Amyloine, in Maltose übergehen, während das letzte intakt bleibt, ist durch die Forschungen der letzten Jahre als widerlegt zu betrachten. SCHEIBLER und MITTELMEIER haben unzweideutig nachgewiesen, daß den Dextrinen thatsächlich reduzierende Eigenschaften zukommen, und daß das nicht reduzierende Dextrin, welches BROWN und MORRIS beschreiben, erst durch chemische Eingriffe aus reduzierendem entstanden ist. Auch gegen die Existenz der Amyloine ließen sich gewichtige Einwände erheben. Abgesehen davon, daß man sich von der Konstitution dieser aus Maltose und Dextrin in wechselnden Verhältnissen bestehenden Verbb., soweit sie mehr als eine hydratisierte Gruppe $C_{12}H_{22}O_{11}$, enthalten sollen, keine Vorstellung machen kann, war die Annahme einer so immensen Zahl von Zwischenprodukten bei einem unter günstigen Bedingungen so rapid verlaufenden Prozesse, wie der Zerfall der Stärke sich darstellt, überhaupt unwahrscheinlich. Immerhin fand diese Auffassung in der Erscheinung der „Nachgärung“ bei der Bierbrauerei eine gewisse Stütze. Dieselbe sollte nach Ansicht der englischen Forscher dadurch bedingt sein, daß nach vollkommener Vergärung der Maltose in der Hauptgärung nun gewisse schwerer vergärbare Amyloine (Maltodextrine) durch die Hefe weiter hydratisiert und vergoren würden. Bei den Bemühungen LINTNER's, ein derartiges Amyloin im Bierextrakte aufzufinden, wurde mittels der Phenylhydrazinmethode ein Osazon isoliert, welches verschieden von Dextrosazon und Maltosazon war und sich als identisch mit dem von E. FISCHER, später von SCHEIBLER und MITTELMEIER beschriebenen Osazon der Isomaltose erwies. Das gleiche Osazon wurde dann auch direkt aus der Würze und aus mit Diastase aus Kartoffelstärke bereiteten Maischen gewonnen. Die Auffindung der Isomaltose, in Verbindung mit den Erfahrungen, welche man bei ihrer Reindarstellung machte, sowie schließlich der direkte Nachweis, welchen SCHIFFERER lieferte, daß das Maltodextrin von BROWN und MORRIS Isomaltose enthält, machte es im höchsten Grade wahrscheinlich, daß die sogen. Amyloine Gemische von Isomaltose und Dextrin sind. Diese Vermutung ist durch die neuen Untersuchungen von LINTNER und DÜLL bekräftigt worden. Dieselben hatten die Trennung und Reindarstellung sämtlicher Stärkeumwandlungsprodukte zum Ziele. Als geeignete Mittel zur Trennung erschienen Alkoholwassermischungen verschiedener Konzentration; zur Reinigung der Isomaltose wurde Methylalkohol angewendet. Für gewisse Zwecke erwies sich auch die Dialyse brauchbar, obwohl ihre Anwendung mit großem Zeitaufwand verbunden ist. Gärungsverf. zur Entfernung der Maltose waren ohne Erfolg. Zur Charakterisierung der einzelnen Produkte u. zur Gewinnung von Anhaltspunkten bei der Trennung wurden folgende Hilfsmittel angewandt: Die Bestimmung des spezifischen Drehungsvermögens, das Reduktionsvermögen gegen FEHLING'sche Lösung, die Bestimmung des Molekulargewichts nach der RAOULT'schen Methode und die Anwendung von Phenylhydrazin. Mit diesen Mitteln wurden aus dem Prod. der Einw. von Diastase auf Stärke fünf

wohlcharakterisierte Verbb. isoliert: 1. Als erstes und überwiegendes Spaltungsprod. *Amylodextrin*, $(C_{12}H_{20}O_{10})_{54}$, in k. W. wl.; heiße konz. Lsgg. erstarren in der Kälte, indem sie unter geeigneten Bedingungen Sphärokrystalle abscheiden. Jodreaktion: rein blau, Reduktionsvermögen 0, optisches Drehungsvermögen $[\alpha]_D = 196^\circ$. 2. *Erythro-dextrin* entsteht aus dem Achroodextrin bei weiterer Einwirkung der Diastase: $(C_{12}H_{20}O_{10})_{18} + H_2O = (C_{12}H_{20}O_{10})_{17} \cdot C_{12}H_{22}O_{11}$; in W. ll.; Jodreaktion: rein rotbraun; $[\alpha]_D = 196^\circ$; Reduktion = 1% (auf Maltose berechnet). Unter günstigen Bedingungen Sphärokrystalle bildend. Es zerfällt bei weiterer Einw. der Diastase in 3. *Achroodextrin*, $(C_{12}H_{20}O_{10})_8 + H_2O = 7(C_{12}H_{20}O_{10})_6 \cdot C_{12}H_{22}O_{11}$; in Wasser sl.; $[\alpha]_D = 192^\circ$; Reduktion = 10% (auf Maltose berechnet). Bei der Darst. wurde die Bildung von Sphärokrystallen beobachtet. Aus dem Achroodextrin entsteht 4. *Isomaltose*, $C_{12}H_{22}O_{11}$, in W. sl. Reduktion = 80% (auf Maltose berechnet); $[\alpha]_D = 140^\circ$; süßes Geschm.; geht über in 5. *Maltose*. Die einzelnen Phasen des Abbaues vollziehen sich natürlich nicht successive hintereinander, sondern verlaufen nach den Gesetzen der chemischen Massenwirkung, so daß man schon in den ersten Stadien Isomaltose und Maltose nachweisen kann.

Zum Schlusse wendet sich Vf. zu der Darst. der genannten Dextrine und der Isomaltose. In allen Fällen maischt man am besten 20 Tle. Stärke auf 100 Tle. W. mit 5–6% Luftmalz (auf Stärke berechnet) bei $70^\circ C$.

Je nachdem man Amylo-, Erythro- oder Achroodextrin darstellen will, beendet man das Maischen bei der blauen oder roten Jodreaktion, bez. nach dem Verschwinden derselben. Der aus der Maische nach dem Filtrieren und Konzentrieren gewonnene Sirup wird dann mit wss. A. von bestimmter Konzentration fraktioniert behandelt. (Die näheren Angaben darüber siehe im Original.) Zur Gewinnung der Isomaltose dienen alle alkoh. Auszüge von der Darst. des Achroodextrins bis zu $[\alpha]_D = 142^\circ$. (Verh. d. Vern. deutsch. Ntf. u. Ärzte 1893. II. 118–22. September 1893. München.) MEYER.

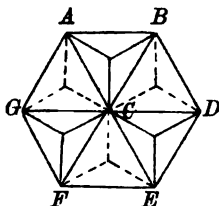


Fig. 27.

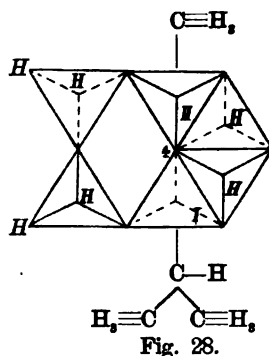


Fig. 28.

W. Vaubel, *Der Benzolkern. II.* (94. I. 1049.) Den Widerspruch, der sich aus den Arbeiten BRÜHL's über die Bindungsverhältnisse im Benzol mit den thermochemischen Beobachtungen STOHMANN's ergibt, sucht Vf. ohne Verwendung der SACHSE'schen Benzolkonfiguration mit Hilfe einer Benzolformel Fig. 27 zu lösen, welche die Eigenheiten einer zentrischen und einer diagonalen Bindung zeigen, und auch geeignet sein soll, die Anhänger der KÉKULÉ'schen Formel zu befriedigen. — Auch die optische Aktivität des Limonens, welche nach A. v. BAEYER auf einer Asymmetrie des Moleküls beruht, die nicht an die Ggw. eines asymmetrischen Kohlenstoffatoms gebunden ist, führt Vf. mit Hilfe seiner Benzolformel nach Fig. 28 auf die Anwesenheit des asymmetr. Kohlenstoffatoms I zurück. (J. pr. Chem. 50. 58–60. 9/7.) FROMM.

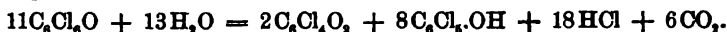
Stohmann, Über die Konstitution des Benzols. Die Phtalsäuren erhalten bei der Hydrierung durch Aufnahme von 2 At. Wasserstoff einen Energiezuwachs von 69 Cal.; weitere Zufuhr von 2 H-Atomen bedingt einen Zuwachs von 45 Cal., durch erneute Hydrierung zu Hexahydroresäuren werden nochmals 45 Cal. gebildet, während eine nochmalige Wasserstoffzufuhr unter Sprengung des Ringes und Bildung von Korksäureisomeren 54 Cal. beobachten läßt. Bekanntlich zeigen Äthylenverbb. bei Wasserstoffzufuhr einen Energiezuwachs von 45 Cal., während bei der Sprengung von cyclischen gesättigten Verbb. der Energiezuwachs 54 Cal. beträgt, also ganz mit den vorstehenden Beobachtungen in Einklang zu bringen ist. Auffallend ist nur der große Calorienzuwachs bei der ersten Wasserstoffzuführung. Das Di-, Tetra- und Hexahydrobenzol zeigt genau das Verhalten der hydrierten Carbonsäuren. Vf. schließt daraus, daß die Bindung in Benzolmolekülen keine gleichmäßig feste sei, und daß auch keine drei Äthylenbindungen vorhanden sein können, daß man somit die BAeyer'sche Benzolformel annehmen müsse. (Verh. d. Vers. deutsch. Ntf. u. Ärzte 1893. II. 72. September 1893. Leipzig.)

MEYER.

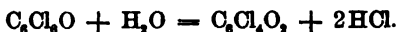
E. Barral, Chlorierung des Phenols. Vf. zeigt an, daß er in Fortsetzung seiner Arbeit (vgl. S. 150) Verss. mache zur Darst. von Oktachlorphenolen und des β -Hexachlorphenols, F. 46°. Leitet man in Salzsäure, der man Antimontrichlorid zugesetzt hat, und die Pentachlorphenol in Suspension enthält, Chlor ein, so entsteht α -Hexachlorbenzol, Chloranil und ein gelbes Öl. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] 11. 675. 20/7. [22/6.*].)

SACHSSE.

Et. Barral, Darstellung von Tetrachlorchinon aus Hexachlorphenol. Man erhitzt das α -Hexachlorbenzol 24 Stunden lang mit W. auf 160—165° in zugeschmolzenen Röhren. Dabei entwickelt sich viel HCl, und CO₂ und als weiteres Prod. entsteht Pentachlorphenol, F. 185—186°, und Chloranil:



Erhitzt man Hexachlorphenol mit 66%iger Schwefelsäure, so zersetzt es sich in Chloranil und HCl nach folgender Gleichung:



Auch Nordhäuser Schwefelsäure entwickelt HCl und giebt Chloranil, ohne daß sich freies Chlor oder schweflige Säure entwickelt. Die Herkunft des H, der zur Bildung der freiwerdenden HCl nötig ist, bleibt allerdings dunkel, wenn derselbe nicht aus H₂SO₄ stammen soll, worüber Vf. mehrere Vermutungen ausspricht. Erhitzt man Hexachlorphenol 24 Stunden lang mit Salzsäure am Rückflußkühler, so entwickelt sich freies Chlor, und man erhält Chloranil und Pentachlorphenol:



Die Umwandlung erfolgt nur teilweise und langsam, aber immer noch rascher als die Bildung von Chloranil aus Hexachlorphenol durch W. allein. Rauchsalpetersäure erzeugt aus Hexachlorphenol ebenfalls Chloranil, das fast in theoretischer Ausbeute erhalten wird, gewöhnliche Salpetersäure ist bei gewöhnlicher Temperatur ohne Einw. und bildet erst langsam beim Kochen mit Hexachlorphenol etwas Chloranil. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] 11. 705—10. 20/7.)

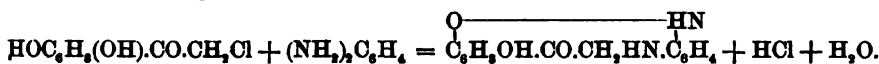
SACHSSE.

Giacomo Ciamician u. Paolo Silber, Synthese des Benzophloroglucointrimethyläthers (Methylhydrocotoin oder Benzoylhydrocoton). (Atti R. Accad. dei Lincei Roma. [5.] 3. 574—78. — C. 94. 2. 151.)

ARENDT.

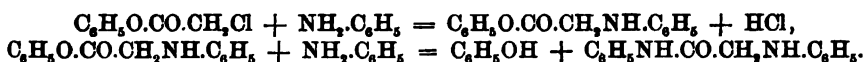
S. Dzierzgowski, Zur Kenntnis der aus Phenolen u. halogensubstituierten Fettsäuren erhaltenen Ester und Ketone. Im Vorjahre (93. II. 475) berichtete Vf. über Kondensationsprodd. der halogensubstituierten Fettsäuren mit Phenolen u. über bas.

Prodd., die durch Einw. verschiedener Amine auf diese Kondensationsprodd. entstehen. Jetzt hat Vf. das Verhalten der drei isomeren Phenylendiamine zu den Chloroxyketonen unters. Nach Verss. von TSCHISTOWITSCH wurde nur die Verb. von o-Phenylendiamin mit Chloracetobrenzkatechin u. Chloracetopyrogallol erhalten nach folgender Gleichung:



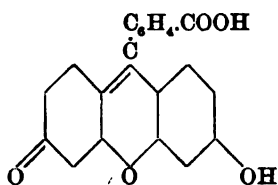
Anhydraphenylendiimidoglykobrenzkatechin, gelbe Nadeln, Zers. bei 245°, l. in A., Essigsäure, fast unl. in W., Ä., Bzl., Chlf. u. CS₂. Monacetylverb., farblose Nadeln, F. 141°. OH durch Acetyl ersetzt. — *Anhydraphenylendiimidoglykopyrogallol*, bräunliche Nadeln, Zers. bei 290°. Diacetylverb., farblose Nadeln, F. 143°. 2H durch Acetyl ersetzt. — *Pyrokatechuglykophenyltriazin*, C₂₂H₁₆N₂O₆, Prismen, F. 115° (u. Zers.). Entsteht durch Nitrosierung auf das aus Anilin u. Chloracetobrenzkatechin erhaltene Anilid: C₆H₄(OH)₂.CO.CH₂.NH.C₆H₅. — *Homologe Verb.* aus Toluidglykobrenzkatechin, Prismen, F. 120° (u. Zers.). Beide Körper ließen sich nicht reduzieren.

Durch Einw. von Rhodanmonon auf konz. wss. Chloracetobrenzkatechinlag. entsteht: *Rhodanglykobrenzkatechin*, C₆H₄(OH)₂.CO.CH₂SCN, farblose Prismen, F. 147 bis 150°. — *Rhodanglykopyrogallol*, Nadeln, F. 196°. — Durch Einw. von Aminen auf Chloressigsäureester wird Cl durch das bas. Radikal ersetzt, gleichzeitig wirkt ein 2. Mol. der Base verseifend ein, so daß in letzter Instanz substituierte Glykokolle entstehen:



Die aus Phenolchloressigsäureester u. Hydrochinonessigsäureester entstehenden Verbb. schm. bei 111°. — *Acetobrenzkatechindimethyläther* erwies sich als identisch mit dem von NEITZEL aus Acetoveratron erhaltenen Körper, F. 48°, K_z. 207°. Acetobrenzkatechin ist daher identisch mit Acetoprotokatechin von NEITZEL (B. 24. 2863), F. 116° (NEITZEL 96–98°). (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 1983–89. 23/7. [10/7.] St. Petersburg. Chem. Labor. d. Inst. f. Experim.-Medizin.) HEFELMANN.

R. Möhlan, *Über Formofluorescein*. Nach den Unterss. von R. MEYER und A. BERNTHSEN sollte dem einfachsten Fluorescein die nebenstehende Formel zukommen.



Es würde in seiner Zus. dem durch Kondensation von Formaldehyd mit Dialkyl-m-amidophenol, intramolekulare Wasserabspaltung und Oxydation der entstandenen Leukobase gebildeten Formorhodanin (sogen. Pyronin) entsprechen und kann als Formofluorescein bezeichnet werden. Vf. hat diesen Körper durch Erhitzen von Methylendiresorcin (Tetraoxydiphenylmethan) mit konz. Schwefelsäure auf 180° erhalten.

Das Methylendiresorcin verliert bei dieser Rk. ein Mol. W. und ein Mol. Wasserstoff u. bildet fast quantitativ Formofluorescein. Dasselbe wird aus A. als rötlichbraunes, undeutlich krystallinisches Pulver erhalten. Mit dem Resorcinphthalein teilt es die Eigenschaft, sich in Alkalien leicht zu einer gelbroten, besonders in verdünntem Zustande intensiv grün fluoreszierenden Fl. zu lösen. Bei der Zinkstaubdestillation geht es teilweise in Methylendiphenylenoxyd über. (Verh. d. Vers. deutsch. Ntf. u. Ärzte 1893. II. 85–86. September 1893. Dresden.) MEYER.

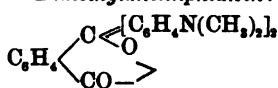
A. Haller und A. Guyot, *Dimethyl- u. Diäthylamidobenzoylbenzoesäure*. (Fortsetzung von S. 368.) Ersetzt man bei der Darstellung der Benzoylbenzoesäure das

Bzl. durch Dimethylanilin, so erhält man *Dimethylamidobenzoylbenzoesäure*, die man ebenfalls durch eine oder die andere der beiden folgenden Formeln ausdrücken kann:



Um die zerstörende Wirkung des Chloraluminiums auf das Dimethylanilin zu umgehen, muß man beide Substanzen in Schwefelkohlenstoff lösen und dann feingepulverte Phtalsäure in kleineren Portionen zusetzen, so lange eine Rk. vorhanden ist. Nach dem Erkalten gießt man die obere, fast nur aus CS_2 bestehende Schicht ab u. l. den Rückstand in verd. Schwefelsäure. Die Lsg. wird mit verd. Ammoniak behandelt und der Nd. abgesaugt. Man reinigt die Verb. durch Wiederauflösen in Soda und Krystallisation aus A. Die *Dimethylamidobenzoylbenzoesäure* bildet gelbe Nadeln, die bei 199° schm., sie verbindet sich mit Säuren u. Basen zu gut krystallisierten Salzen. Vf. beschreibt das Na-Salz und das Methylamidobenzoylbenzoat.

Dimethylanilinphtalein:



Diese schon von O. FISCHER erhaltene Verb. kann leicht dargestellt werden, wenn man Phosphorchlorür auf ein Gemisch von Dimethylamidobenzoylbenzoesäure und von Dimethylanilin einwirken läßt. Die

Ausbeute ist weit besser als nach dem Verfahren von FISCHER.

Methyltetramethylamidotriphenylmethan-o-carbonat, $\text{CH} \begin{cases} \text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{COOCH}_3 \end{cases}$. Di-

methylanilinphtalein verwandelt sich, mit Zink und HCl reduziert, bekanntlich in Tetramethyldiamidotriphenylmethan-o-carbonsäure, die nichts anderes als die Leukobase des o-carboxylierten Malachitgrüns ist. Oxydiert giebt diese Leukobase kein Grün, sondern sie regeneriert Dimethylanilinphtalein. Ätherifiziert man aber vor dieser Oxydation die Carboxylgruppe, so erhält man Farbstoffe.

Ersetzt man bei der obigen Darst. das Dimethylanilin durch Diäthylanilin, so erhält man die homologe *Diäthylamidobenzoylbenzoesäure* in schwach gelb gefärbten Krystallen, die bei 180° schm. Mit Diäthylanilin und Phosphortrichlorid behandelt, erhält man daraus *Diäthylanilinphtalein*. (C. r. 119. 205—7. [16/7.*]) SACHSSE.

L. KNORR, *Über die Kondensation von Methylhydrazin mit β -Diketonen*. 1,3,5-Trimethylpyrazol, $\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_3$ (K. 170° bei 755 mm, F. 37° , Nadeln von betäubendem, an Jodoform erinnernden Geruch; wss. Lsg. neutral), erhalten sowohl durch Einw. von Methylhydrazin auf Acetylaceton in wss. Lsg. nach der Gleichung:

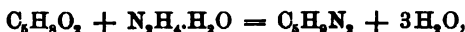


als auch durch Erhitzen von 3,5-Dimethylpyrazol mit Jodmethyl, liefert folgende Derivate: 1. *Pikrat*, $\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_7$ (F. 131 — 133° , Prismen aus h. W.; wl. in W.). — 2. *Chloraurat*, $\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_3 \cdot \text{HCl} \cdot \text{AuCl}_4 \cdot \text{aq}$. (F. 91 — 94° , Nadeln aus h. W.). — 3. *Chlorplatinat*, $(\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_3 \cdot \text{HCl}) \cdot \text{PtCl}_4$ (F. 187 — 191° , derbe Krystalle aus konz. Lsg.). — 4. *Hydrochlorat* (F. 94 — 96° , Nadelbüschel, zerfließlich, aus A. mittels Ä.). — 5. *HgCl₂-Doppelsalz* (F. 164 — 169° , sechseckige Blättchen aus h. W.). — 6. 1,3,5-Trimethyl-4-nitropyrazol, $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_3\text{NO}_2$ (F. 56 — 57° , Nadeln aus W.).

1,3,4,5-Tetramethylpyrazol, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_4$ (K. 190 — 193° , schm. bei gewöhnlicher Temperatur; von sehr charakteristischem, unangenehmem Geruch; in jedem Verhältnis mischbar mit W., A., Ä. etc.), erhalten sowohl durch Kondensation von Methylhydrazin mit Methylacetylaceton (äquivalente Mengen), als auch aus 3,4,5-Trimethylpyrazol durch Erhitzen mit Jodmethyl, liefert gut krystallisierende Salze, ferner das Jodmethylat, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_4\text{J}$ (F. ca. 190°).

Durch Kondensation von Hydrazinhydrat mit Dimethylacetylaceton entsteht das isomere 3,4,4,5-Tetramethylpyrazol (K. 243°). Mit Acetessigester bildet das Methylhydrazin glatt 1,3-Dimethylpyrazolon (K. 205–210° bei 210 mm; F. 106–109° unscharf; aus Toluol). (LIEBIG's Ann. 279. 232–36. 14/6. [April.] Jena. Chem. Univ.-Laboratorium.) WACHTER.

George D. Rosengarten, Über die Kondensation von Hydrazin mit Acetylaceton Acetylacetessigester u. Äthylidenacetessigester. 3,5-Dimethylpyrazol, $C_6H_8N_2$ (K. 220°; F. 107°, Blättchen aus W., Ä., Lg.; ll. in A., Ä., Bzl., Chlf.; wss. Lsg. neutral), glatt erhalten (Rk. stürmisch) aus Acetylaceton u. Hydrazinhydrat:



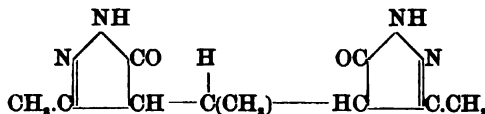
gibt gut krystallisierende Salze (MARCHETTI), ferner Fällung mit ammoniakalischen Lsgg. von Silber und Kupfer, ferner mit $AgNO_3$, $HgCl_2$, Trübung in 1:100 000 Lsg.) u. ein besonderes charakteristisches Silberdoppelsalz, $(C_6H_8N_2)_2AgNO_3$ (F. 152°, lange Nadeln aus h. W.). Mit überschüssigem CH_3J und Methylalkohol auf 100–110° erhitzt, liefert das 3,5-Dimethylpyrazol das Jodmethylat des 1,3,5-Trimethylpyrazols, $C_9H_{12}N_2.J.CHCl_2$ (F. unscharf; Krystalle aus Chlf.; ll. in W., A.; wl. in h. Bzl.; unl. in Ä.), welches beim Erhitzen unter Verlust des Krystall-Chlf. sirupförmig wird. — Platindoppelsalz des Chlormethylates, $(C_7H_{11}N_2Cl)_2PtCl_4$ (F. 222°, Nadeln aus h. W.). — 3,5-Dimethylpyrazol-3-carbonsäureester, $C_9H_{11}N_2O_2 + 2H_2O$ (F. 60°, resp. wasserfrei F. 96°, wl. in k. W.; ll. in h. W., A., Ä., Chl., Säuren; sublimiert, flüchtig mit Wasserdampf), erhalten sowohl aus Diacetylacetylaceton als auch aus Äthylidenacetessigester mittels Hydrazinhydrat (Inaug. Diss. d. Vfs. und KNORR 89. I. 288), giebt in wss. Lsg. Ndd. mit Sublimat, Silbernitrat, ammoniakal. Silberlag., liefert durch Verseifung die 3,5-Dimethylpyrazol-4-carbonsäure, $C_6H_8N_2O_4$ (F. 290° unter Zers., Nadelchen oder Blättchen aus h. W.). Letztere zerfällt bei der trockenen Dest. oder beim Erhitzen mit W. auf 200° glatt in CO_2 u. Dimethylpyrazol u. wird mittels $KMnO_4$ in alkal. Lsg. zu 3,4,5-Pyrazoltricarbonsäure, $C_6H_4N_2O_6$ (F. ca. 230°; aus W. Prismen mit $2H_2O$) oxydiert.

In einem Anhang bemerkt Vf., daß bei nicht weiter gereinigten Ausgangsmaterialien bei der Kondensation des Hydrazinhydrates mit Acetylacetessigester neben 3,5-Dimethylpyrazol-4-carbonsäure das 3-Methylpyrazolon (CURTIUS, F. 215°) und die Verb. $C_6H_8N_2O_2$ (F. 243°, l. in A., Alkalien, Säuren; wl. in W.) auftraten. Letztere bildet sich wahrscheinlich nach der Gleichung:



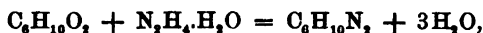
Acetessigester Hydrazinhydrat.

Desgleichen bildet sich aus Hydrazinhydrat und Äthylidenacetessigester als Nebenprodukt die Verb. $C_{10}H_{14}N_4O_2$ (F. 255°; Z. von 225° an; l. in h. A., Prismen aus A.), wohl 4-Äthyliden-bis-3-methylpyrazolon.



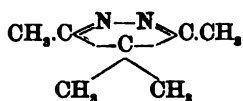
(LIEBIG's Ann. 279. 237–43. 14/6. [April.] Jena. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

Benno Öttinger, Über die Kondensation von Hydrazin mit Methylacetylaceton. 3,4,5-Trimethylpyrazol, $C_8H_{10}N_2$ (K. 232–233° bei 753 mm, F. 137–138°, sechseckige Blättchen aus W.; ll. in A., Ä., Bzl., Chlf., Säuren; sublimiert beim Erwärmen; mit Wasserdampf flüchtig), erhalten in heftiger Rk. aus Methylacetylaceton und Hydrazinhydrat nach der Gleichung:



giebt in wss. Lsg. Ndd. mit HgCl_2 , AgNO_3 , ammoniakal. Silberlag. u. gut krystallisierende Salze: 1. *Hydrochlorat*, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2\cdot\text{HCl}$ (Z. ca. 265° , Nadelchen). — 2. *Quecksilberdoppelsalz*, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2\cdot 2\text{HgCl}_2$ (F. $193-196^\circ$, wl. in k. W.; ll. in heissem W.). — 3. *Pikrat*, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$ (F. $237-239^\circ$, Nadeln aus W., A.). — 4. *Silberdoppelsalz*, $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2)_2\text{AgNO}_3$ (F. 221° , Nadeln aus w. A.; wl. in W.), mittels AgNO_3 -Lsg. — 5. *Silbersalz*, $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{Ag}$, mittels ammoniakal. Silberlag. aus wss. Basenlag. gefällt, fast unl. in W., A. etc. Mit Jodmethyl in gleichen Mol. (äth. Lsg.) erhitzt, liefert die Base das 1,3,4,5-Tetramethylpyrazol, $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_2$ (K. $190-193^\circ$, KNORR), mit überschüssigem Jodmethyl das Jodmethylat des 1,3,4,5-Tetramethylpyrazols, $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}_2\cdot\text{CH}_3\text{J}$ (F. 192° , Nadeln aus Chlf.). — *Platindoppelsalz*, $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2\text{Cl})_2\text{PtCl}_4$ (F. $215-216^\circ$ unter Zers.; aus W.). (LIEBIG's Ann. 279. 244—46. 14/6. [April.] Jena. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

L. Knorr und B. Öttinger, Notiz über die Kondensation von Hydrazin mit Dimethylacetylaceton. 3,4,4,5-Tetramethylpyrazol:

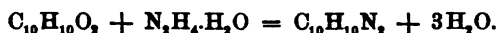


(K. 237° bei 740 mm; F. $50-55^\circ$, Krystalle), erhalten in lebhafter Rk. durch Einw. äquivalenter Mengen von Hydrazinhydrat und Dimethylacetylaceton (COMBES) nach der Gleichung:



Das Prod. reagiert neutral, reduziert FEHLING'sche Lsg. nicht und wird mittels verd. Schwefelsäure nicht gespalten. Die Unters. wird fortgesetzt. (LIEBIG's Ann. 279. 247—48. 14/6. [April.] Jena. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

B. Sjöllema, Über die Kondensation von Hydrazin mit Benzoylaceton und Benzoylacetessigester. 3,5-Methylphenylpyrazol, (I), $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2$ (K. $316-317^\circ$, resp. korr. $326-327^\circ$; F. 128° , Nadeln; ll. in A., Ä., Chlf., Bzl.; wl. in k. W.), erhalten aus Benzoylaceton u. Hydrazinhydrat unter starker Erwärmung nach der Gleichung:

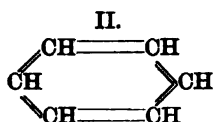
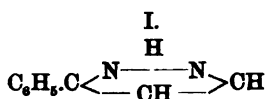


Die Base ist mit Wasserdämpfen wenig flüchtig, riecht eigentümlich, wird in sehr verdünnter wss. Lsg. noch durch Sublimatlg. getrübt, zeigt zum Unterschied von den isomeren Phenylmethylpyrazolen einen hohen Schmelz- und Siedepunkt und liefert folgende Derivate: 1. *Hydrochlorat* (F. 205° , Krystallpulver). — 2. *Chloroplatinat*, $(\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{Cl})_2\text{PtCl}_4$ (wl., hellgelbe Nadeln). — 3. *Pikrat*, $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$ (hellgelbe Nadeln aus h. A.). — 4. *Acetylverb.*, $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$ (F. 43° , Nadeln aus h. A.), mittels Essigsäureanhydrid. — 5. *Dibromid*, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2\cdot\text{Br}_2$ (F. 205° , Nadeln aus Eg.), mittels 2 oder 4 At. Br. (Eg.-Lsg.), giebt, mit W. gekocht, das 3,5-Phenylmethyl-4-brompyrazol (F. 93°). — 6. *Jodmethylat eines Phenylmethylpyrazols*, $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{J}$ (F. 190° , aus Chlf.), durch Erhitzen mit überschüssigem CH_3J . — 7. *Chlormethylat*, $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{Cl}$ (F. 216° , hellgelbe Nadeln aus Wasser). — 8. *Chloroplatinat*, $(\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{Cl})_2\text{PtCl}_4$ (F. 216° , hellgelbe Nadeln aus W.). — 9. *Phenylpyrazolcarbonsäure* (F. $230-240^\circ$ unter Übergang in ein Phenylpyrazol vom F. 78°), mittels KMnO_4 .

(3,5)-Phenylmethylpyrazol-4-carbonsäure, $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_4$ (Z. $260-265^\circ$, Nadeln aus sd. A.), erhalten durch Kondensation von Hydrazinhydrat mit Benzoylacetessigester und Verseifung des Reaktionsprod., zerfällt bei der trockenen Dest. glatt in CO_2 u. Phenylmethylpyrazol (F. 128° , s. o.), giebt ein amorphes *Silbersalz*, $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{N}_2\text{O}_4\text{Ag}$, und ein amorphes *Bariumsalz*, $(\text{C}_{11}\text{H}_9\text{N}_2\text{O}_4)_2\text{Ba}$, wird mittels KMnO_4 zu *Phenylpyrazoldicarbonsäure*, $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{N}_2\text{O}_6$ (F. unscharf ca. 235° , aus A.; ll. in A., h. W.; zwl. in Ä.), oxydiert.

Letztere Säure ist wohl mit der von BUCHNER und FRITSCH (93. I. 516) erhaltenen Säure identisch, da beide Säuren bei der Dest. dasselbe 5(3)-Phenylpyrazol,

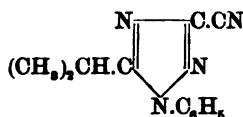
(I.), (F. 78°, K. ca. 290°, Nadeln aus W.; Geruch süßlich, ll. in A., Ä.), liefern. Diese Base giebt mit HgCl_2 , AgNO_3 Ndd. u. als Derivate das *Chlorhydrat* (F. 140–144°), *Chloroplatinat* (sintert bei ca. 190°; F. 218°, hellgelbe Nadeln), *Benzoylderivat* (F. 59 bis 60°), und *Pikrat* (F. 168°). In dem 5-Phenylpyrazol vom F. 228° wird daher das 4-Phenylpyrazol vorliegen.



In einer Nachschrift bemerkt KNORR hinsichtlich des Benzolmodells von SACHSE, daß dasselbe nicht mit der Strukturformel KEKULÉ's korrespondiert, da in demselben die durch Tetraëder dargestellten Kohlenstoffatome alle durch Kantenbindung, also durch doppelte Bindungen, mit einander verbunden sind. Demselben entspricht daher die Strukturformel II., in welcher der Kohlenstoff gewissermaßen fünfwertig angenommen ist, was der Erfahrung widerspricht. (LIEBIG's Ann. 279. 248–56. 14/6. [April]. Jena. Chem. Univ.-Lab.)

WACHTER.

O. Widman, *Die Einwirkung des Cyans auf α -Acidylphenylhydrazide*. In einer früheren Mitteilung (94. I. 34) hat Vf. nachgewiesen, daß das Cyan, wenn es auf Phenylhydrazin reagiert, nicht, wie BLADIN angenommen hatte, von dem α -, sondern von dem β -Stickstoffatome des Phenylhydrazins aufgenommen wird. Den Einwänden gegenüber, die BLADIN dagegen erhoben hat, war es von Interesse, zu erfahren, ob nicht ein α -Derivat des Phenylhydrazins einer Cyananlagerung fähig sei. Als Untersuchungsobjekte wählte Vf. die Acidylderivate, namentlich deshalb, weil die Cyanadditionsprodd. derselben wahrscheinlich leicht in Triazolderivate übergehen würden, die mit gewissen, früher von BLADIN dargestellten, identisch sein müßten, wenn die von dem Vf. u. von anderen Forschern verfochtene Ansicht über die Konstitution des Dicyanphenylhydrazins richtig ist. Nachdem verschiedene Vers., Cyanadditionsprodd. von α -Phenylhydraziden der aromatischen Säuren darzustellen, an deren Unlöslichkeit in W. gescheitert waren, ging Vf. zu den aliphatischen Acidylderivaten, und zwar speziell zum α -Isobutyrylphenylhydrazid über. Bei Einw. von Cyan auf dessen wässrige Lösung erhält man β -Dicyan- α -isobutyrylphenylhydrazin, $\text{C}_6\text{H}_5\text{.N} \begin{array}{c} \text{COCH}(\text{CH}_3) \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \text{---} \text{C}(\text{CN}) \end{array} \text{.NH}_2$, das äußerst leicht W. verliert u. in 3-Cyan-5-isopropyl-1-phenyl-1.2.4-triazol (s. untenstehende Formel) übergeht. Diese Verb. führte Vf. in



Isopropylphenyltriazolcarbonsäure und deren Amid über u. verglich diese Verbb. mit denen, die BLADIN aus seinem Cyanisopropylphenyltriazol (dargestellt durch Erhitzen des Dicyanphenylhydrazins mit Isobuttersäureanhydrid) erhalten hat. Der Vergleich setzte die Identität dieser Verbb. außer allen Zweifel,

und aus der Unters. des Vfs. geht somit hervor, daß α -Acidylphenylhydrazide ebenso gut wie Phenylhydrazin selbst einer Cyananlagerung fähig sind. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 1962–68. 23/7. [9/7.*] Upsala.)

SACHSE.

Attilio Purgotti, *2,4-Dinitrophenylhydrazin*. Vf. stellte diese Verb. durch Einw. von Hydrazinhydrat auf m-Dinitrochlorbenzol dar:



Das *Dinitrophenylhydrazin* bildet fluoreszierende Krystalle, im durchfallenden Lichte gelb, im auffallenden rot, die Substanz schm. bei 194°. Das Chlorhydrat, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2\text{.NH.NH}_2\text{.HCl}$, bildet nadelförmige, hellgelbe Nadeln, die keinen be-

stimmten F. haben. Die Verb. ist überhaupt unbeständig und verliert schon an der Luft HCl. *Acetyl-2.4-dinitrophenylhydrazin*. Man behandelt Dinitrophenylhydrazin längere Zeit mit Eg. in der Siedehitze. Die Formel ist $C_6H_3(NO_2)_2N_2H_3.COCH_3$.

Oxaldinitrodiphenylhydrazin, $C_6H_5(NO_2)_2.N_2H_3.CO$
 $C_6H_5(NO_2)_2.NH_2.CO$, durch längeres Erhitzen des Dinitrophenylhydrazins mit Oxaläther dargestellt. *2.4-Dinitrodiphenylsulfosemicarbazid*,
 $CS<\begin{smallmatrix} NH.C_6H_5 \\ NH.NH.C_6H_5(NO_2)_2 \end{smallmatrix}$. Diese Verb. wurde durch Einw. von Dinitrophenylhydrazin auf Phenylsenföel dargestellt.

2.4-Dinitrophenylazoimid, $C_6H_3(NO_2)_2.N<\begin{smallmatrix} N \\ N \end{smallmatrix}$. Um das Dinitrophenylhydrazin in dieses Azoimid umzuwandeln, wurde dasselbe in verd. Schwefelsäure gelöst und bei niedriger Temperatur mit Na-Nitrit in der berechneten Menge versetzt. Das Azoimid bildet blafgelbe Nadeln, die bei 57–58° schm. *Formaldinitrophenylhydrazon*, $C_6H_3(NO_2)_2.NH.N=CH_2$. Man vermischt die schwefelsaure Lsg. des Dinitrophenylhydrazins mit Formaldehyd, wobei die Verbindung als gelber Nd. sich abscheidet. *Äthylidendinitrophenylhydrazon*, $C_6H_3(NO_2)_2.NH.N=CH.CH_3$, wie die vorige Verb., nur unter Anwendung von Acetaldehyd zu erhalten, ebenfalls als gelber Niederschlag. *Benzyliden-2.4-dinitrophenylhydrazon*, $C_6H_3(NO_2)_2.N.N:CH.C_6H_5$. Mit Benzaldehyd in der gewöhnlichen Weise dargestellt, gelbe, mikroskopische Krystallnadeln. *o-Oxybenzyliden-2.4-dinitrophenylhydrazon*, $C_6H_3(NO_2)_2.NH.N:CH.C_6H_4.OH$. Mit Salicylaldehyd dargestellt. *p-Oxybenzyliden-2.4-dinitrophenylhydrazon*, mit p-Oxybenzaldehyd dargestellt. *o-Nitrobenzyliden-2.4-dinitrophenylhydrazon*, $C_6H_3(NO_2)_2.NH.N:CH.C_6H_4.NO_2$, in der gewöhnlichen Weise mit o-Nitrobenzaldehyd erhalten. *m-Nitrobenzyliden-2.4-dinitrophenylhydrazon*, aus m-Nitrobenzaldehyd. *Cinnamyliden-2.4-dinitrophenylhydrazon*, $C_6H_3(NO_2)_2.NH.N:CH.CH:CH.C_6H_5$, *Furfur-2.4-dinitrophenylhydrazon*, $C_6H_3(NO_2)_2.NH.N:CH.C_4H_3O$, *Acetondinitrophenylhydrazin*, $C_6H_3(NO_2)_2.NH.N:C(CH_3)_2$. *2.4-Dinitrophenylhydrazon des Acetessigesters*, $C_6H_3(NO_2)_2.NH.N:C(CH_3)CH_2.COOC.C_2H_5$. *Benzophenon-2.4-dinitrophenylhydrazon*, $(C_6H_5)_2C:N.NH.C_6H_3(NO_2)_2$. *Benzil-2.4-dinitrophenylhydrazon*, $C_6H_3(NO_2)_2.NH.N:C<\begin{smallmatrix} C_6H_5 \\ CO.C_6H_5 \end{smallmatrix}$. Alle diese Verbb. wurden in ähnlicher Weise wie die erstgenannten dargestellt.

Pikrylphenylhydrazin und *Derivate*. Das 2.4.6-Trinitrophenylhydrazin hat Vf. schon in einer früheren Mitteilung (94. I. 823) beschrieben. Aus demselben hat Vf. nun die analogen Verbb. nach denselben Methoden dargestellt, wie sie oben für das Dinitrophenylhydrazin beschrieben wurden. Wir führen diese Verbb. daher nur mit ihrem Namen und ihrer Formel auf: *Acetylpikrylhydrazin*, $C_6H_2(NO_2)_3N_2H_3.CO.CO.CH_3$. *Oxaldipikrylhydrazin*, $C_6H_2(NO_2)_3.N_2H_3.CO$
 $C_6H_2(NO_2)_3.NH_2.CO$. *Pikrylazoimid*, $C_6H_2(NO_2)_3.N<\begin{smallmatrix} N \\ N \end{smallmatrix}$.

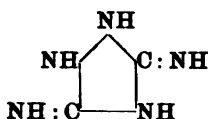
Äthylidempikrylhydrazon, $C_6H_2(NO_2)_3.NH.N:CH.CH_3$. *Benzylidempikrylhydrazon*, $C_6H_2(NO_2)_3.NH.N:CH.C_6H_5$. *o- und p-Oxybenzylidempikrylhydrazon*, $C_6H_2(NO_2)_3.NH.N:CH.C_6H_4.OH$. *Cinnamylidempikrylhydrazon*, $C_6H_2(NO_2)_3.NH.N:CH.CH:CH.C_6H_5$. *Furfurpikrylhydrazon*, $C_6H_2(NO_2)_3.NH.N:CH.C_4H_3O$. *Acetondipikrylhydrazon*, $(CH_3)_2C:N.NH.C_6H_2(NO_2)_3$. *Pikrylhydrazon des Acetessigesters*, $C_6H_2(NO_2)_3.NH.N:C(CH_3)CH_2.CO_2.C_2H_5$.

Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Chloranil. Beide Substanzen reagieren energisch auf einander, wobei ein Teil des Stickstoffs in Freiheit gesetzt wird. Dabei wird das Chloranil zu Tetrachlorhydrochinon reduziert, und dieses verbindet sich mit Hydrazin zu einer Substanz, der man die Formel $C_6Cl_4(OH)_2(NH_2)_2$ geben kann. (Gaz. chim. ital. 24. I. 554–84. 4/7. Padua.) SACHSSE.

Desgrez, Synthese des Benzonitrils. Vf. hat diese Synthese ausgeführt, indem

er einen Strom Cyangas bei Ggw. von Choraluminium in Bzl. leitete. Die Rk. beginnt bereits in der Kälte, vollzieht sich aber namentlich bei 80°. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] 11. 675. 20/7. [22/6.*]) SACHSSE.

Guido Pellizzari, Guanazol und seine Derivate. (Forts. v. S. 207.) Um das Guanazol zu erhalten, liefs Vf. Dicyandiamid auf Hydrazinsalze einwirken. Die Rk. ist sehr energisch, wenn man die beiden Substanzen ohne Lösungsmittel aufeinander wirken läßt, und führt dann zu verschiedenen sekundären Prodd., unter denen auch eine weisse, unl. Substanz, die noch nicht genauer untersucht wurde. Besser ist es,



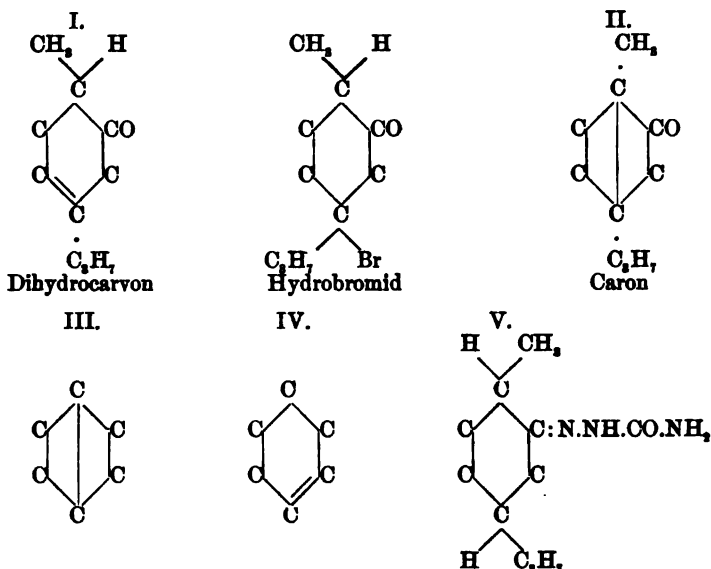
Dicyandiamid auf Hydrazinchlorhydrat in Ggw. von A. bei 100° im geschlossenen Rohre einwirken zu lassen. Das Guanazol bildet schöne, weisse Krystalle des monoklinen Systems, die bei 206° schm. u. sich sehr leicht in W. l. Die wss. Lsg. reagiert gegen Lackmus schwach alkal. Mit Eisenchlorid erhält man

eine intensive, rote Färbung, die mit Säuren verschwindet. Mit K-Nitrit in saurer Lsg. entsteht ein gelber Nd., der unzweifelhaft ein Nitrosoderivat ist. Mit verschiedenen Metallsalzen entstehen Ndd. — *Guanazoldichlorhydrat*, $\text{C}_3\text{N}_5\text{H}_4 \cdot 2\text{HCl}$. Man l. Guanazol in HCl auf u. verdampft zur Sirupekonsistenz. Das Salz bildet Krystalle, die bei 145° schm. u. stark sauer reagieren. *Guanazolmonochlorhydrat*, $\text{C}_3\text{N}_5\text{H}_4 \cdot \text{HCl}$. Das Dichlorhydrat verliert bei wiederholtem Eindampfen seiner wss. Lsg. HCl und geht in das Monochlorhydrat über, noch schneller findet diese Diasociation in alkoh. Lsg. statt. Um das Monochlorhydrat sofort zu erhalten, ist die beste Methode, zu der alkoh. Lsg. des Dichlorhydrats so lange Ä. zu setzen, bis die Fl. anfängt, sich zu trüben.

Guanazolsulfat, $\text{C}_3\text{N}_5\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ entsteht, wenn man die später zu erwähnende Kupfersulfatverb. mit H_2S zers. Weisse Krystalle. — *Guanazolnitrat*, $\text{C}_3\text{N}_5\text{H}_4 \cdot \text{HNO}_3$, aus der später erwähnten Silberverb. durch Einw. von H_2S zu erhalten, F. 165°. — *Guanazolpikrat*, $\text{C}_3\text{N}_5\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_7$, als Nd. bei dem Zusatz von Pikrinsäure oder eines Pikrats zu Guanazol auftretend, Krystalle, die bei 245° schm. — *Guanazolsilbernitrat*, $\text{C}_3\text{N}_5\text{H}_4 \cdot \text{AgNO}_3$, bildet sich, wenn man zu einer wss. Lsg. von Guanazol Silbernitrat zusetzt. — *Guanazolkupfersulfat*, $\text{C}_3\text{N}_5\text{H}_4 \cdot \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Setzt man zu einer Lsg. von Guanazol tropfenweise Cu-Sulfat, so bildet sich zunächst ein amorpher, grüner Nd., der sich plötzlich wieder auflöst, worauf sich dann Krystalle abscheiden. — Mit Quecksilber bestehen verschiedene Verbb., deren Zus. durch folgende Formeln ausgedrückt wird: $\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{C}_3\text{N}_5\text{H}_4\text{HgCl}$; $\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{C}_3\text{N}_5\text{H}_4 \cdot \text{HCl}$ und $\text{HgCl}_2 \cdot \text{C}_3\text{N}_5\text{H}_4\text{HCl}$. (Or. 17. 185—92. Juni.) SACHSSE.

Adolf Baeyer, Ortsbestimmungen in der Terpenreihe. (7. vorläufige Mitteilung.) *Über die Terpenone der Carvongruppe.* Im Laufe der Arbeit über die Ortsbestimmungen in der Terpenon- (Dihydrocarvon-) u. in der Terpadienon- (Carvon-) Gruppe stiefs Vf. auf zwei Dinge von allgemeinem Interesse. Es wurde erstens bei der HBr-Abspaltung aus einem Monobromterpenderivat (des Dihydrocarvons, I.) ein Körper (Caron, II.) erhalten, welcher seiner Entstehung nach ungesättigt sein sollte, indessen vollständig beständig gegen Permanganat ist. Caron addiert HBr und Br, u. wird durch Erhitzen in ungesättigte Isomere verwandelt, kann aber wegen seiner Beständigkeit gegen KMnO_4 keine doppelte Bindung enthalten, u. mufs in demselben eine Parabindung angenommen werden. Es scheint daher auch der Schluß, daß sowohl bei der Reduktion von Benzolderivaten, als auch bei der Abspaltung von HBr aus gebromten Hexahydrobenzolverb. immer nur ungesättigte, eine doppelte Bindung enthaltende Körper entstehen, unrichtig zu sein. Letzterer Schluß spielte bei der Diskussion der Benzolformel eine grofse Rolle.

Bei Bestätigung obiger Ansicht wären auch zwei Tetrahydrobenzole (III. u. IV.) anzunehmen, und wird das Gesagte durch folgende Formeln erläutert:



Von ungesättigten isomeren Terpenonen sind bekannt: 1. Dihydrocarvon (durch Reduktion des Carvons). — 2. Carveol (WALLACH, 93. II. 1056, durch Erhitzen des Oxydationsproduktes des festen Terpeneols mit verd. H_2SO_4). — 3. Carvotanacetone (SEMMLER, 94. I. 897, durch Erhitzen des Tanacetons). — 4. Dihydroeucarvon, durch Reduktion des Eucarvons).

Hinsichtlich der Methoden zur Unters. derartiger Ketone ergab sich als zweiter Punkt von allgemeinem Interesse, daß die Semicarbazid- und Amidoguanidinderivate derselben ausgezeichnet krystallisieren, und besonders die ersteren große Verschiedenheiten, einen hinlänglich scharfen Schmelzpunkt zeigen und außerdem viel leichter durch Kochen mit Säuren spaltbar sind, als die Oxime.

Darst. der Semicarbazidverb. (V.) nach THIELE. Salzs. Semicarbazid wird in wenig W. gelöst, dann alkoh. Kaliacetat u. das Keton zugesetzt u. schließlich A. und W. bis zur völligen Lsg. zugefügt. Reaktionsdauer: einige Minuten bis 4—5 Tage, wonach sich eine völlig krystallisierende Substanz ausscheidet.

Darst. der Pikrate von Amidoguanidinderivaten der Ketone nach THIELE: Man löst salzs. Amidoguanidin in wenig W. und einer Spur Salzsäure, fügt das Keton und A. (bis zur Lsg.) hinzu und kocht. Nach Zusatz von W. und NaOH wird die fl. Base mit Ä. extrahiert, letztere verdunstet, das hinterbleibende Öl in h. W. suspendiert, das Pikrat mittels wss. Pikrinsäurelsg. körnig-krystallinisch abgeschieden und aus A. in Nadeln oder Blättchen gewonnen. Verb.: 1. Caron, $C_{10}H_{16}O$ (K. ca. 210° , kor.; farb., nach Campher oder Pfefferminze riechendes Öl), giebt ein fl. Oxim, die Semicarbazidverb., $C_{10}H_{15}N_3O$ (F. 169° , spitze Nadeln oder lange Prismen, ll. in A., Bzl.; wl. in Lg.), und die pikrinsäure Amidoguanidinverb. (Prismen, Blätter aus A.). Bromwasserstoff führt das Caron in das Ausgangsprodukt zurück. Beim längeren Sieden bildet das Caron neben Kondensationsprodukten das ungesättigte Carveol.

In letzteres wird auch das Dihydrocarvon beim Eintropfen in mit Eis gekühlte konz. Schwefelsäure umgelagert, so daß das Carveol das endliche Umlagerungsprod.

verschiedener Isomeren dieser Gruppe zu sein scheint. — 2. *Dihydroeucarveol*, $C_{10}H_{18}O$ (K. 109–110° bei 21 mm, farbl., dickes Öl von campherart. Geruch), erhalten durch Reduktion des Eucarvons mit Natrium und A.; wird von $KMnO_4$ angegriffen. — 3. *Dihydroeucarvon*, $C_{10}H_{16}O$ (K. 86–88° bei 14 mm, riecht schwach wie Eucarvon), erhalten aus obigem A. mittels der BECKMANN'schen Chromsäuremischung, ist gegen $KMnO_4$ unbeständig, giebt ein öliges Oxim (Jodhydrat desselben, F. 161°, farblose Prismen, zwl.), die *Semicarbazidverb.* (F. 189–191°, Blätter, zll. in A.) und das *Nitrosoderivat* (F. 119–120° unter Aufschäumen, Prismen).

Übersicht über die Semicarbazidverb. der Carvongruppe:

Tanacetone . . .	F. 171–172° . . .	zugespitzte Prismen.
Carvon	„ 167–169° . . .	lange Nadeln und Prismen.
Dihydrocarvon . .	„ 187–188° . . .	feine Prismen mit stumpfer Endigung.
Dihydroeucarvon .	„ 189–191° . . .	dünne Blätter.
Carveol	„ 202–205° . . .	spindelfg. oder sechseckige Blätter.
Carvotanacetone .	„ 177–179° . . .	rhomb. Tafeln u. schiefe Prismen.
Carvon	„ 162–163° . . .	sechseckige Tafeln.
Eucarvon	„ 183–185° . . .	konzentrisch gruppierte Prismen.

(Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 1915–23. 23/7. [10/7.] München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wissensch.) WACHTER.

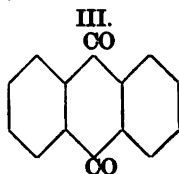
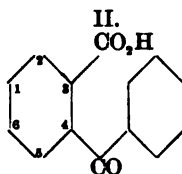
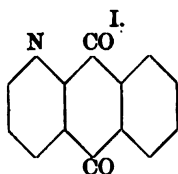
N. Tarugi, *Nitrocampher*. SCHIFF hat einen Nitrocampher beschrieben, der bei 83° schm. Dieser Nitrocampher ist nach CAZENEUVE (87. 793; 90. I. 534) identisch mit dem β -Nitrocampher CAZENEUVE's u. verschieden von dem bei 100–101° schm. α -Nitrocampher desselben Autors. Vf. hat nun den bei 83° schm. Nitrocampher SCHIFF's durch Einw. von Natrium zu Amidocampher reduzieren wollen, hat aber dabei nur den Nitrocampher wiedererhalten, nur mit der Veränderung, daß derselbe nunmehr bei 102–103° schm., also übereinstimmend mit dem α -Nitrocampher CAZENEUVE's sich verhielt. Es ist möglich, daß der Nitrocampher F. 83° durch die Einw. des metallischen Na in den isomeren Nitrocampher F. 102° umgewandelt wurde, es ist aber auch möglich, daß der Nitrocampher von SCHIFF aus zwei isomeren Verb. besteht, von denen die eine bei der Rk. vorzugsweise zersetzt wird, während die andere mit dem F. 102° unangegriffen bleibt. (Gaz. chim. ital. 24. I. 528–31. 4/7. Pisa.) SACHSSE.

A. Philips, *Über Anthrapyridinchinon*. BERNTHSEN u. METTEGANG (87. 797) erhielten aus Chinolinsäureanhydrid mittels Bzl. und $AlCl_3$ die der o-Benzoylbenzoesäure analog zusammengesetzte 3-Benzoylpikrolinsäure. Obwohl nun die Benzoylbenzoesäure mit wasserentziehenden Mitteln fast quantitativ in Anthrachinon übergeht, so geschieht nach Vf. die Umwandlung der 3-Benzoylpikrolinsäure in α -Anthrapyridinchinon, (I.), $C_{11}H_7NO$, (F. 280°, gelbe Nadeln aus Bzl.; schwach basisch; sublimiert in platten Nadeln; mit Zinkstaub und Natronlauge erhitzt, dunkelblaue Lag., beim Schütteln mit Luft entfärbt), erst, und zwar in sehr geringer Menge, beim Erhitzen mit Schwefelsäure auf 270°. Dieses verschiedene Verhalten erklärt sich dadurch, daß die Anziehung zwischen dem Stickstoffatom u. der ihm benachbarten Carboxylgruppe eine derartige Kondensation wesentlich erschwert.

Bei Behandlung von Cinchomeronsäureanhydrid mit Bzl. und $AlCl_3$ und Zers. des Prod. mit verd. Salzsäure resultiert die 4-Benzoylnikotinsäure, (II.), $C_{11}H_7NO_3$, (F. 216°, gelbliche Krystallmasse aus verd. A.; sublimiert; spaltet bei 260° CO_2 unter Bildung eines basischen, bei ca. 300° sd. Öles ab, welches zu einer hellgelben Masse erstarrt). Letztere giebt beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure, Gießen der braunen Lag. in W. u. Übersättigen mit Ammoniak als grauen Nd. β -Anthrapyridinchinon, (III.), $C_{11}H_7NO$, (F. 179°, gelbe Nadeln aus Bzl., CCl_4 , desgl. durch vorsichtiges Subli-

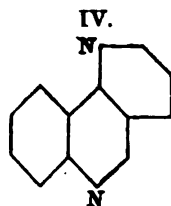
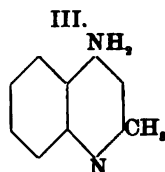
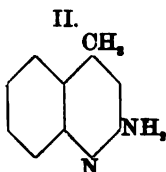
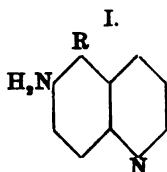
mieren; schwach basisch; mit Zinkstaub und Natronlauge erhitzt, weinrote Lösung; letztere durch Schütteln mit Luft wieder entfärbt unter Ausfällung der ursprünglichen Verbindung).

Über erhitztem Zinkstaub destilliert, liefert das β -Anthrapyridinchinon eine basische Verb. (F. ca. 130°, l. in Bzl., A. mit blauer Fluoreszenz; Legg. in verd. Säuren mit prachtvoll grüner Fluoreszenz), welche vermutlich β -Anthrapyridin ist.



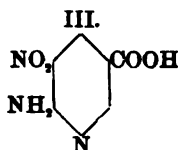
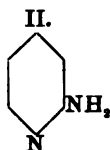
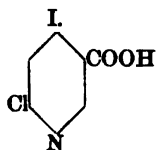
Die Ggw. des Pyridinringes im Anthrachinonkomplex scheint einen Farbumschlag nach dem Blau hin mit sich zu bringen, indem z. B. auch das Anthrachinonlinchinson beim Erhitzen mit Zinkstaub und Natronlauge eine violette Leg. giebt (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 1923—27. 23/7. [11/7.] Genf. Univ.-Lab.) WACHTER.

W. Marckwald, Über Chinopyridine. Vf. hat früher nachgewiesen, daß Amidochinoline von der allgemeinen Form I. weder mittels der SKRAUP'schen, noch einer anderen Rk. durch Anlagerung eines zweiten Pyridinringes in anthracenartig konstituierte Verbb. übergeführt werden können.



Es war danach in Rücksicht auf die Schlüsse, die sich aus dieser Gesetzmäßigkeit auf die Konstitution des Benzolringes ziehen ließen, von Interesse, das Verhalten der Py-Amidochinoline gegenüber der SKRAUP'schen und der DÖBNER-MÜLLER'schen Chinolinreaktion zu untersuchen. Die Vers., welche mit dem α -Amidolepidin (II.) und dem γ -Amidochinaldin (III.) angestellt wurden, ergaben, daß die genannten Rkk. bei der ersteren Verb. völlig versagten, während aus der letzteren die erwarteten Körper erhalten wurden. Diese Körper gehören einer neuen Klasse an, deren Muttersubstanz (IV.) als Chinopyridin bezeichnet wird. Bezüglich der Konstitution des Pyridinringes im Chinolin folgert der Vf. aus diesen Ergebnissen, daß derselbe keine Parabindung, auch keine centrischen Bindungen enthält, sondern daß das Chinolin im Sinne der ursprünglichen KÖRNER'schen Formel konstituiert ist. (Verh. d. Vers. deutsch. Ntf. u. Ärzte 1893. II. 87. Sept. 1893. Berlin.) MEYER.

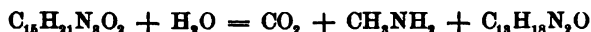
W. Marckwald, Über Amido- und Nitroderivate des Pyridins. Abgesehen von einigen komplexen und in ihrer Konstitution unsicheren Verbb. sind Amido- und Nitroderivate des Pyridins bisher nicht erhalten worden. Der Vf. hat gefunden, daß die α -Chlornikotinsäure (I.) sich mit wss. Ammoniak unter Bildung der entsprechen-



den Amidonikotinsäure bei 170° glatt umsetzt. Diese Verb. liefert bei der Destillation unter Abspaltung von CO₂ das α-Amidopyridin (II.). Die Amidonikotinsäure läßt sich ferner nitrieren u. geht in die Nitroamidonikotinsäure über, der die noch nicht sicher nachgewiesene Konstitution III. zukommen dürfte. (Verh. der Vers. deutsch. Ntf. und Ärzte 1993. II. 88. Sept. 1893. Berlin.) MEYER.

S. Dzierzgowaki, *Über die Kondensationsprodukte von Salicyl- und p-Oxybenzaldehyd mit Chinaldin*. WALLACH u. WÜSTEN erhielten durch Kondensation von Anilin, Nitrobenzol u. Milchsäure mittels konz. H₂SO₄ Chinaldin u. erwähnten, daß sich Chinaldin leicht mit Aldehyden kondensieren lasse bei Ggw. von ZnCl₂. — *Salicyläthylenchinolin*, C₁₇H₁₃NO, aus Salicylaldehyd, Chinaldin bei Ggw. von ZnCl₂. Gelbe Nadeln, F. 209°; unl. in W. u. Alkalicarbonaten, ll. in A., wl. in Chlf., Ä. u. Bzl. — Chlorhydrat, orangefarbene Nadeln, F. 255—260° (u. Zers.). Giebt mit den Alkaloidreagenzien Ndd. Sulfat, Acetat, Oxalat u. Tartrat: kryst. in W. wl. Salze. Metallisches Na reduziert zu *Salicyläthyltetrahydrochinolin*, C₁₇H₁₅NO, farblose Nadeln, F. 121°. Chlorhydrat, Blätter oder Prismen, F. 223—225°. Alkaloidreagenzien geben Ndd. — *p-Oxybenzäthylenchinolin*, C₁₇H₁₃NO, gelbe glänz. Blättchen, F. 258—259° (u. Zers.). Schwerer l. als das Salicyläthylenchinolin. Chlorhydrat mit 1 $\frac{1}{2}$ H₂O, purpurrote Nadeln, F. 264—266° (u. Zers.). Alkaloidreagenzien geben zum Teil Ndd. FeCl₃ färbt zuerst olivenbraun, dann purpurrot. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 1979—83. 23/7. [10/7.] St. Petersburg. Chem. Labor. d. Inst. f. Experimental-Mediz.) HEFELM.

A. Ehrenberg, *Über Alkaloide der Calabarbohnen*. Das *Eserin* oder *Physostigmin* der Calabarbohnen, den Samen von Physostigma venenosum, zersetzt sich, besonders bei Ggw. von Alkali, ungemein schnell, wobei sich ein roter Farbstoff, „das Rubreserin“ bildet, welcher in das Eserinblau übergeht. Destilliert man die Leg. eines Eserinalzees unter Luftabschluß im Wasserstoffstrom mit Alkali, so findet eine Rötung nicht statt, und es wird Methylamin und Kohlensäure abgespalten. Die rückständige Fl. enthält eine neue Base, das *Eserolin*, welche aus wasserfreiem Ä. farblos krystallisiert, sich aber mit der geringsten Menge Feuchtigkeit rot färbt. Erhitzt man Eserin mit alkohol. NH₃ im Rohr auf 150°, so entsteht neben Eserolin Methylharnstoff, eine Zersetzung, welche im Zusammenhange mit der Spaltung des Eserins in Methylamin und Eserolin:



für das Eserin die Formel $CO < \begin{smallmatrix} NH.CH_2 \\ NH.C_{11}H_{16}NO \end{smallmatrix}$ wahrscheinlich macht. Das Eserolin wäre dann die Amidoverbindung des noch unbekannten Körpers C₁₁H₁₇NO. Durch Oxydation mittels des Luftsauerstoffes in alkal. Leg. geht das Eserin in das in feinen roten Nadelchen krystallisierende Rubreserin, C₁₅H₁₈N₂O₂, über, welches dann durch ein braunes Zwischenprodukt hindurch in Eserinblau übergeht; letzteres ist ein echter Farbstoff, welcher Seide und Wolle direkt färbt. Das *Eseridin*, welches neben dem Eserin in der Calabarbohne vorkommt, spaltet ebenfalls beim Kochen mit Alkali Methylamin und Kohlensäure ab, liefert aber bei der Oxydation kein Rubreserin. Ein drittes Alkaloid, welches der Vf. isolierte, das *Eseramin*, C₁₆H₂₂N₄O₂, bildet feine, weiße Nadelchen aus Ä., F. 238—240°; es ist nicht mit HARNACK's *Calabarin* identisch; es besitzt bei subkutaner Injektion keine Wirkung, während das Calabarin stark tetanisierend wirken soll. Das Calabarin ist wahrscheinlich nicht in der Calabarbohne als solches vorhanden, sondern ein Zersetzungsprodukt der darin enthaltenen Alkaloide. (Verh. d. Vers. deutsch. Ntf. u. Ärzte 1893. II. 102—4. Sept. 1893. Darmstadt.) MEYER.

Alfred Einhorn u. Hans His, *Über einige in der Benzoylgruppe substituierte Cocaine*. Zur Darst. der o-Chlorcocaine der Links- u. Rechtsreihe haben Vff. das

Verf. benutzt, erst das Ecgonin zu esterifizieren und auf den Ester das Anhydrid oder Chlorid der betr. substituierten Benzoesäure einw. zu lassen. Gewisse in m-Stellung substituierte Cocaine lassen sich leicht direkt aus dem Alkaloid darstellen. Durch Nitrieren geht nämlich Cocain in m-Nitrococain über, aus dem sich m-Amidococain gewinnen läßt, das wiederum als Ausgangsmaterial für Cocainurethan und m-Oxycocain dienen kann.

o-Chlorcocain, $C_{10}H_{16}NO_2.COC_6H_4Cl$, aus salzsaurem Ecgoninmethylester und *o*-Chlorbenzoylchlorid. Weiße Kryställchen, F. 63–64°. Pt-Doppelsalz, orangefarbene Blättchen, Au-Doppelsalz, gelbe, dünne Blättchen. Jodwasserstoffsäures Salz, durchsichtige Lamellen, F. 196–197°. — *o*-Chlorrechtscocain, aus R-Ecgoninmethylester u. *o*-Chlorbenzoylchlorid. Kompakte, weiße Kryst. Salzsaures Salz, prismatische Blättchen, F. 208° (u. Zers.). Pt-Doppelsalz, feine Nadelchen, F. 210–211°. Au-Doppelsalz, gelbe Nadeln oder Blättchen, F. 152°. — *m*-Nitrococain, $C_{10}H_{16}NO_2.COC_6H_4NO_2$, große, farblose Prismen, F. 76–77°. Salzsaures Salz, prismatische Nadelchen. Nitrat, weiße Nadeln, F. 164°. Pt-Doppelsalz, viereckige Blättchen, F. 237°. Au-Doppelsalz, gelbe Blättchen, F. 207,5–208°. — *m*-Amidococain, $C_{10}H_{16}NO_2.COC_6H_4NH_2$, durch Reduktion der Nitroverb. mittels Sn u. HCl dargestellt. Kompakte Kryst., F. 125°. Dichlorhydrat, prismat. Tafeln, F. 227–228°. Dijodhydrat, gelbes Pulver, F. 219°. — *m*-Cocainurethan, $C_{10}H_{16}NO_2.COC_6H_4.NHCO.OC_6H_5$, kompakte Kryst., F. 143°. Hydrochlorid, Kryst. Hydrobromid, Kryst. — *m*-Oxycocain, $C_{10}H_{16}NO_2.COC_6H_4OH$, Blättchen, F. 123°. Hydrochlorid, weiße Kryst. Pt-Doppelsalz, prismat. Blättchen. Au-Doppelsalz, gelbe Kryst., F. 181–182°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 1874–79. 23/7. [28/6.] München. Lab. d. Akad. d. Wiss.) HEFELM.

Alfred Einhorn u. Edwin Stanton Faust, *Über Rechtscocaine, welche in der Benzoylgruppe substituiert sind.* *m*-Nitro-*R*-cocain, $C_{10}H_{16}NO_2.COC_6H_4NO_2$. Farbloser Sirup, Salze kryst. Chlorhydrat, blätterige Kryst., F. 196–197°. Bromhydrat, Blättchen, F. 198–199°. Jodhydrat, gelbe Blättchen, F. 205–206°. Nitrat, weiße Blättchen, F. 169°. Au-Doppelsalz, gelbe Kryst., F. 163°. Pt-Doppelsalz, feine Nadeln, F. 232° (u. Zers.). — *m*-Amido-*R*-cocain, $C_{10}H_{16}NO_2.COC_6H_4NH_2$, feine Nadeln, F. 116–117°. Dichlorhydrat, F. 208–209°. Au-Doppelsalz, Kryst. mit 1 aq. — *m*-Amido-*R*-cocainjodmethylat, kleine Kryst., F. 197–198°. — *Acetyl-m*-amido-*R*-cocain, kleine Blättchen, F. 196–197°. — *Benzoyl-m*-amido-*R*-cocain, feine Nadeln, F. 216–217°. — *m*-Benzolsulfamido-*R*-cocain, gelbliche Kryställchen, F. 69°. — *R*-Cocainurethan, $C_{10}H_{16}NO_2.CO.C_6H_4NHCO_2C_6H_5$, weißes, kryst. Pulver, F. 214°. — *R*-Cocainharnstoff, $C_{10}H_{16}NO_2.CO.C_6H_4NHCONH_2$, Krystalschuppen, F. 72°. Chlorhydrat, F. 135°. — *R*-Cocainphenylthioharnstoff, mikr. Kryst., F. 190–193°. — *Di-R*-Cocainharnstoff, gelbl. Pulver, F. 63°. — *m*-Oxy-*R*-cocain, radialgruppierte Nadeln, F. 82°. Chlorhydrat, mikr. Kryst., F. 201° (u. Zers.). — *R*-Cocainaxodimethylanilin, ziegelrote Blättchen, F. 220°. — *R*-Cocainaxodiphenylamin, dunkelrote Blättchen, F. 172–173°. — *R*-Cocainaxo- α -naphthylamin, roter Farbstoff. (Ber. Deutsch. chem. Ges. 27. 1880–87. 23/7. [28/6.] München. Labor. d. Akad. d. Wiss.) HEFELMANN.

Schimmel, *Lavendelöl* zeigt nach vielen Versuchen D_{15} . 0,883 bis 0,890, opt. Drehung = -5° bis -8° (im 100 mm-Rohr), Estergehalt von 30–40% u. Löslichkeit in 70% A. von 1:3; *Petitgrains-Öl* zeigt D_{15} . 0,890 bis 0,900, Estergehalt von 50–86,7%; *Pfefferminzöl* verschiedener Herkunft D_{15} . 0,903 bis 0,925, opt. Drehung von $-9^\circ 45'$ bis $-34^\circ 45'$. (Viertelj. Fortschr. Chem. Nahrungsm. 9. 139–40.) FROMM.

F. Meißner, *Das Öl von Erigeron Canadense*. Dasselbe besteht hauptsächlich aus einem rechtsdrehenden Limonen, zumal die von $170-176^\circ$ sd. Anteile. Das Schwanken des K. erklärt sich durch die Ggw. geringer Mengen von anderen Stoffen. Pinen scheint zu fehlen, dagegen ein bisher noch nicht isolierter, aldehydartiger

Körper neben Limonen vorzukommen. (Amer. J. Pharm. 65. 420; Apoth.-Ztg. 9. Rep. 564.)

HEFELMANN.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Adrian J. Brown, *Der spezifische Charakter der Gärungsthätigkeit der Hefezellen*. Der Vf. unterwirft im Anschluß an seine früheren Versuche (92. I. 560. 859) die Grundlagen der Theorie von PASTEUR einer Kritik. PASTEUR nimmt an, daß die Gärung ein Hungerphänomen sei, daß Zucker nur vergoren werde, wenn es der Hefezelle an Sauerstoff fehle. Zur Begründung dieser Annahme hat PASTEUR Versuche über die Gärwirkung von Hefezellen unter wechselnden Bedingungen der Luftzufuhr angestellt und dabei als Gärvermögen das Verhältnis des Gewichtes der gebildeten Hefe zum Gewicht des vergorenen Zuckers betrachtet. Nun ist aber das Verhältnis der gebildeten Hefe zur Menge des vergorenen Zuckers nach des Vf. Versuchen abhängig von der Menge des vorhandenen Zuckers, und in PASTEUR's Versuchen war zum Schluß der Zucker vollständig aufgebraucht, so daß die Hefezellen gar nicht die Gärthätigkeit ausüben konnten, die sie bei Ggw. eines Überschusses von Zucker ausgeübt hätten. Es besteht kein direkter Zusammenhang zwischen der Menge der entstandenen Hefe und des vergorenen Zuckers. Auch den Zeitfaktor bei der Vergärung und bei der Inversion des angewandten Rohrzuckers vor der Vergärung hat PASTEUR nicht beachtet. PASTEUR's Versuchsergebnisse sind auch deshalb nicht als Beweis für PASTEUR's Theorie der Gärung anzusehen, weil sie auch mit anderen Theorien der Gärung vereinbar sind. (London Chem. Soc. [21/6.*]; Chem. News 70. 45—46. 27/7.)

BODLÄNDER.

Th. Kyll, *Die Technik der Bakteriologie bei Wasseruntersuchungen*. Glasplatten von 5 cm Breite und 10 cm Länge sind mit einem aufgekitteten Glasrand von 4 $\frac{1}{4}$ bis 5 mm Höhe versehen. Als Deckel dient eine größere ebenso hergerichtete Dose aus möglichst reinem, dünnem Glase. Diese *Plattenkultur Dosen* bieten vor gewöhnlichen Kulturplatten den Vorteil, daß von der Nährflüssigkeit nichts abläuft, und dieselbe sich gleichmäßig auf der ganzen Fläche verteilt. Die Zählung der Kulturen und ihre Unters. ist bei aufliegendem Deckel ausführbar. — Zum Kühlen von Kulturplatten oder Dosen dient eine Weißblechtrommel, auf welche man die Platten legt. Die Trommel wird von dem Wasser der Wasserleitung durchflossen. — Als Kulturgläser benutzt der Vf. Reagensgläser von 7 cm Höhe, die einen flachen Boden haben, so daß man sie aufstellen kann. Alle Apparate sind von „LEYBOLD Nachfolger“ in Köln zu beziehen. (Dtsch. Ges. f. angew. Chem. Köln [21/5.*]; Z. angew. Chem. 1894. 377. 1/7.)

BODLÄNDER.

L. Grimbirt, *Über die Sterilisation des Wassers*. Bei der Sterilisierung des Wassers durch Kochen werden die Gase beseitigt und dadurch dem W. ein fader Geschmack verliehen. Vf. empfiehlt deshalb, die Sterilisierung in Flaschen mit sog. Patentverschlufs vorzunehmen; es genügt, das W. eine halbe Stunde in einem kochenden Wasserbade zu halten. Die hierbei in Betracht kommenden pathogenen Bakterien werden dadurch sicher getötet. (J. Pharm. Chim. [5.] 30. 60—61. 18/7.)

PROSK.

F. Hüppe u. **A. Fajans**, *Über Kulturen im Hühnerrei und über Anaërobiose der Cholerabakterien*. Gegenüber GRUBER u. WIENER (93. I. 48), sowie PFEIFFER und ZENTHOEFFER (94. I. 872) behaupten Vf. auf Grund ihrer neueren Vers., daß infolge der Wirkung der Vegetation der Kommabazillen stets eine Abnahme des Sauerstoffgehaltes der im Ei eingeschlossenen Luft erfolgt, die bei längerer Dauer des Vers. bis zum vollständigen Verschwinden des Sauerstoffes gehen kann. Oft war daneben eine deutliche, bisweilen sehr beträchtliche Zunahme des gesamten Gasgemenges im

Inneren des Eies vorhanden. Die chem. Umsetzungen im Ei können den Charakter von aeroben Zerlegungen (Oxydationen) nicht haben. Direkte Gasbestimmungen zeigten, daß der O_2 -Gehalt in den mit Cholerabazillen infizierten Eiern abnimmt, u. unter qualitat. Änderung der Zusammensetzung der eingeschlossenen Luft stieg die Menge derselben im Ei noch regelmässiger, als dies bei anderen Verss. ermittelt war. Der O_2 -Gehalt geht von 23% auf 1,2% zurück, während die Gasmenge von 2 ccm auf 6,38 ccm wächst. Weiter suchen Vf. darzuthun, daß selbst bei strengster Anaerobiose Vermehrung der Cholerabakterien stattfindet, daß aerob gezüchtete Kulturen weniger virulent sind, als anaerob gezüchtete, so daß also die Anaerobiose der Cholerabakterien thatsächlich (für die Vf.) erwiesen ist. (Arch. Hyg. 20. 372—83. Hyg. Inst. Deutsche Univ. Prag.) PROSKAUER.

J. de Han u. A. C. Huysse, *Die Koagulation der Milch durch Cholerabakterien*. Die durch Cholerabakterien verursachte Gerinnung der Milch ist nicht die Folge eines von ihnen gebildeten Labfermentes, sondern eine Zerlegung des Milchsuckers unter Freiwerden von Milchsäure. (Centr.-Bl. f. Bakter. und Parasitenk. 15. 8. 268; Viertelj. Fortschr. Chem. Nahrungsm. 9. 26.) FROMM.

Goldstein, *Zerlegung des Wasserstoffsuperoxydes durch Fermente*. Makroskopische Reaktionen auf Bakterien. Da Zusätze intensiver Zellgifte die Zers. des Wasserstoffsuperoxydes nicht hindern, ist dieselbe nicht allein die Wirkung lebender Zellen. Die Rückstände, welche durch Behandlung von Hefe, Eiter, Leber etc. durch Pepsinsalzsäure und Auswaschen mit W., A. u. Ä. resultieren, zerlegen gleichfalls Wasserstoffsuperoxyd, was Vf. veranlaßt, dem Nuclein diese Wirkung zuzuschreiben. Die Zers. des Wasserstoffsuperoxydes kann als makroskopische Rk. auf Bakterien benutzt werden. (Pharm. Zentr.-H. 34. 674; Viertelj. Fortschr. Chem. Nahrungsm. 9. 87.) FROMM.

Mineralogische und geologische Chemie.

J. W. Retgers, *Thalliumsilbernitrat als schwere Schmelze zu Mineraltrennungen*. Unterss. über Isomorphieverhältnisse zwischen Silber- und Alkalinitrat lieferten den Vf. finden, daß diese Doppelsalze auffällig niedrige Schmelzpunkte besitzen, so z. B. KNO_3 , F. 353°; $AgNO_3$, F. 224°, dagegen $AgKNO_3$, F. 125°. Noch stärker ist die Schmelzpunktserniedrigung des Thalliosilbernitrats ($TlAgNO_3$), F. 75° ($TlNO_3$, dagegen 205°). Dieser für ein wasserfreies Salz merkwürdig niedrige F. u. die hohe D. = 5 legt den Gedanken nahe, dasselbe zur mechanischen Mineraltrennung zu verwerten. Das Schmelzen des Doppelsalzes kann auf dem Wasserbade stattfinden; in der farblosen, dabei dünnflüssigen Schmelze schwimmen Zirkon und Braunit, Magnetit fällt. Eine Zersetzung während des Schmelzens ist nicht zu befürchten, auch sonst hält sich das Doppelsalz gut, die Schwärzung bei Lichteinwirkung vermeidet man durch Aufbewahren im Dunklen, ein großer Vorzug dieses Doppelsalzes ist es ferner, durch Zusatz von wenig Wasser beliebig niedrigere Dichten anzunehmen, sich also mit W. beliebig ohne Zers. zu mischen. Auch den physikalisch interessanten Fall, daß Schmelzung und Lösung kontinuierlich in einander übergehen, bietet sonach dieses Doppelsalz dar. Überdies nimmt, was für oben gedachten Zweck günstig ist, mit Zufügung von wenig Wasser der Schmelzpunkt schnell ab. Um auf eine bestimmte Dichte einzustellen, wird man am besten ein wenig Wasser mehr hinzufügen u. den Überschufs durch vorsichtiges Verdampfen entfernen. Da die Dichte durch weiteren Wasserverlust, wie auch durch Abkühlen sich ändert, empfiehlt es sich, das Salz nur bis eben zum Beginn des Schwebens des Indikators auf kochendem Wasserbade zu lassen, dann sofort die Flamme unter demselben zu entfernen. Für die Trennung genügt eine Temperatur des Wasserbades von etwa 70°. Sobald eine genügend hohe

Schicht klarer Schmelze, also eine befriedigende Scheidung vorhanden ist, wird möglichst schnell durch Einstellen des Gefäßes in kaltes W. abgekühlt, um dichtere Strömungen zu vermeiden, die wiederum zu einer Vermischung der geschiedenen Mineralien führen könnten. Ist das ganze erstarrt, so zertrümmert man den Boden des Becher- oder Reagensglases und schmilzt den freigelegten unteren Teil zur Gewinnung des Bodensatzes über schräger Flamme ab. Die getrennten Mineralkörner sind sorgfältig und wiederholt mit destilliertem W. auszukochen.

Was die Darstellung betrifft, so ist es wohl am einfachsten, gleiche Moleküle metallisches Thallium und Silber in Salpetersäure zu lösen, durch Erhitzen die freie Säure zu verdampfen und, um von jeder Spur HNO_3 zu befreien, nochmals umzukristallisieren. (Jahrb. f. Mineral. 1893. I. 90—94.) SAUER.

A. Pelikan, Über Göthit, Limonit und roten Glaskopf. Göthit und Limonit gehören dem rhombischen Krystallsysteme an, ersterer ist vollkommen spaltbar nach dem Brachypinakoid, weniger vollkommen nach dem Makropinakoid, Limonit nur nach letzterem. Bei Göthit fällt die Axenebene für Rot mit (100), jene für Grün mit (001) zusammen. Bei Limonit, ohne anomale Dispersion, liegt die Axenebene in (100). Die nach der aufrechten Axe schwingenden Strahlen liefern bei Göthit den hellsten, bei Limonit den mittleren, die nach der Längsaxe a schwingenden Strahlen für beide Mineralien den dunkelsten Farbenton. Göthit und Limonit lassen sich demnach optisch sehr wohl unterscheiden, wahrscheinlich bestehen überdies beträchtliche Abweichungen in der Stärke der Doppelbrechung. Der hier untersuchte Limonit stammt von Ouro Preto, Brasilien, und ist in schalig-radialfaserigem Aufbau lagenweise mit Roteisenerz verknüpft. Die Art der Verbindung lehrt auf Grund der mikroskopischen Unters., daß dieses nicht, wie früher von Haidinger als wahrscheinlich für alle faserigen Roteisenerze darzuthun versucht worden war, aus Limonit hervorgegangen ist, sondern einem besonderen Bildungsakt seine Entstehung verdankt. Der rote Glaskopf ist in vorliegendem Falle eine selbständige Bildung, die sich mit braunem Glaskopf abwechselnd periodisch wiederholte und den schaligen Aufbau zur Folge hat. (TSCHERMACK's Mitt. 14. 1—12. 1894. Heft 1.) SAUER.

H. Laube, Über das Vorkommen von Baryt und Hornstein in Gängen des Porphyrs von Teplitz. Ein nahe bei Teplitz in dem dortigen Porphyr befindlicher Aufschluß zeigt dieses Gestein von Spalten aus intensiv kaolinisiert und in Verbindung mit diesen Zersetzungsklüften verkieselt, von Hornsteintrümmern durchsetzt und endlich Baryt in Drusen auf diesen Gängen entwickelt. Da die thermalwasserführenden Porphyrrklüfte in ähnlich charakteristischer Weise kaolinisiert sind, so liegt es nahe, wie die Zers. des Porphyrs, so auch die Ausscheidung des Hornsteines u. die Bildung der Barytdrusen in Zusammenhang mit dem Thermalphänomen zu bringen, zumal auch die Karlsbader Thermalspalten von ähnlichen Hornsteingängen begleitet sind. Danach würden auch das überaus charakteristische cenomane barytführende Hornsteinkonglomerat, wie der an seiner Basis vielfach verkieselte Pläner der Teplitzer Gegend, beides Grenzbildungen gegen den thermalwasserführenden Porphyr, diese ihre Beschaffenheit dem Einflusse des Thermalwassers zu verdanken haben. (TSCHERMACK's Mitt. 14. 12—16. 1894. Heft 1.) SAUER.

E. v. Fedorow, Mineralogisches aus dem nördlichen Ural. Die Notizen betreffen ein in den Jahren 1884—1889 vom Vf. bereistes Gebiet des Urals zwischen $60\frac{1}{2}^\circ$ bis 65° nördlicher Breite und fast ebenso großer Ausdehnung von West nach Ost, d. h. also von einem Umfange von annähernd 75 000 qkm, das nur äußerst spärlich bewohnt ist, ein fast ausschließliches Waldgebiet darstellt und doch in mineralogischer Hinsicht bei der nur flüchtigen Bereisung viel Interessantes hat auffinden lassen. Die Goldführung dieser Regionen ist in auffälliger Weise mit der Verbreitung von Gesteinen der Diabasgruppe verknüpft (eigentlichen Diabas,

Diabasporphyr, Augitporphyr), oft erwies sich der „goldführende Sand“ als lediglich das tief verwitterte Ausgehende genannter Gesteine. (Auf ähnliche Beziehungen wies bereits HELMHACKER hin, 92. I. 870. D. Ref.) Die dünne Bevölkerung dieser Gebiete geht ausschliesslich der Goldgewinnung nach und zeigt daher in gewissem Sinne die Verbreitung des Goldes an. Aus den fluviatil umgelagerten und aufbereiteten Verwitterungsprodukten gewinnt man das Gold (z. B. aus dem Flusse Iwdel) dadurch, dass man im Flusseise einschürft, immer eine dünne Eislage übrig lassend, und so gewissermaßen einen Eisschacht sich bilden lässt von der Oberfläche bis zum Grunde des Flussbettes, mit Hilfe dessen man den goldführenden Sand u. das Geröll mühelos mitten aus dem Flussbett heraufholen kann. Diese sibirische Art der Goldgewinnung kann natürlich nur im Winter vorgenommen werden. Dass die goldführenden Alluvionen sich auch da finden, wo auf weite Erstreckung devonische Kalksteine vorherrschen, erscheint befremdlich, findet aber seine Erklärung in dem Vorkommen zahlreicher Diabasgänge, von denen es hier überall abzuleiten ist. Goldführende Nester bilden sich gern in den durch Verwitterung bedingten Aushöhlungen der Kalksteinoberfläche unter gleichzeitiger Mitwirkung fluviatiler Aufbereitung. Das Gold wird außer von seltenen schweren Mineralien, wie Cinnabarit, gediegen Blei etc. auch recht oft von Platin begleitet.

An gewissen Örtlichkeiten, wie im Oberlauf des Loswa, dem Unterlauf des ihm zufließenden Uchma, in den Flussthälern des Tosemja, Long-Sos, überwiegt das gediegene Platin u. die Platinmetalle das Gold oder hält ihm das Gleichgewicht. Für die geologischen und paragenetischen Verhältnisse dieses Vorkommens ist es wichtig, zu wissen, dass hier syenitische u. dioritische Gesteine einen von Nord nach Südwest fortreichenden, dem östlichen Ural vorgelagerten Zug bilden und mit Hypersthen und Olivin haltigen Gesteinen vergesellschaftet sind. Außerdem lassen beträchtliche magnetische Anomalien in diesem Gebiete auf mächtige Lager von Eisenerz schließen, was auch das gelegentliche Auffinden von Magnetitklumpen bestätigt.

Übrigens werden Magnetit und Hämatit bereits bergbaulich gewonnen; ein anscheinend sehr mächtiges Lager reinen Magnetits tritt in der Nähe des Flusses Loswa als Teil einer Diabasmasse auf. Drusen der vorwiegend derben Erzmasse bestehen hauptsächlich aus glänzenden Rhombendodekaedern, vereinzelt mit Oktaederabstumpfung, selten sind Flächen eines Pyramidenwürfels. Eine Magnetitlagerstätte wurde entdeckt am Flusse Iwdel; es gehört dieselbe anscheinend einem intensiv zersetzten gabbroartigen Gestein an, in dessen Schutt sich reichlich vorfinden: Epidot, Magnetit und Quarz. Im Oberlauf des genannten Flusses steht ein aus Magnetit und Hämatit im wesentlichen zusammengesetztes Schiefergestein an, dessen weiterer Gemengteil merkwürdigerweise Glaukophan ist. (TSCHERMACK's Mitt. 14. 84—91. Heft 1. 1894.)

SAUER.

E. Hussak, Über Brasilit. Das früher schon kristallographisch beschriebene Mineral (93. II. 836) lieferte W. BLOMSTRAED eine überraschend einfache Zus., nämlich 96,52%, Zirkonerde neben geringen Mengen von SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , Alkalien u. Glühverlust. So scheint der monoklin kristallisierende Brasilit reine Zirkonerde zu sein. Weitere chemische Studien an diesem Mineral sind in Aussicht gestellt. (Jahrb. f. Mineral. 1893. I. 90.)

SAUER.

R. Brauns, Berichtigung. Die vom Vf. (93. II. 888) unlängst mitgeteilte Entdeckung, die durch Auflösen von Rutil in der Phosphorsalzperle erhaltenen rhomboedrischen Kryställchen seien Ti_2O_3 , hat sich als Irrtum insofern herausgestellt, als schon A. KNOP dieselben im Jahre 1871 untersucht und als aus 3TiO_2 , P_2O_5 zusammengesetzt erkannt hat, er deutete ihre Form als rhombisch. Nach WUNDER bilden sich dagegen mit Phosphorsalz rhomboedrische Kryställchen der Zus. $\text{TiNa}_2(\text{PO}_4)_2$, nach L. OUVRAD (C. r. 111) solche der Zus. $3\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{TiO}_2 \cdot \text{Na}_2\text{O}$, während sich aus

dem geschmolzenen Pyro- und Orthophosphat Prismen der Zus. $4P_2O_5 \cdot 3TiO_2 \cdot 6Na_2O$ ausscheiden. (Jahrb. f. Mineral. 1893. I. 89–90.) SAUER.

A. Baltzer, *Die Etna-Eruption von 1892*. Diese Eruption war eine normal typische Etna-Eruption; es entstanden auf zwei radialen, nahezu nord-südlich verlaufenden Spalten eine Reihe von Adventivkegeln, an welchen sich der Vorgang abspielte. Die Eruption dauerte verhältnismäßig lange (über 6 Monate), die Vorboten waren gering, sie kam daher einigermaßen unerwartet. Stärkere Thätigkeit des Hauptkraters gilt im allgemeinen als Vorbote seitlicher Eruptionen; diese trat am 8. Juli 1892 nachts $\frac{1}{2}$, 11 Uhr ein, am 9. Juli $\frac{1}{2}$, 2 Uhr morgens ereignete sich ein heftiger Erdstoß, und schon um 1 Uhr nachmittags öffneten sich auf der Südseite des Etna, ohne daß weitere Erschütterungen vorangegangen waren, die beiden Spalten zwischen Montagnola und Mte. Nero in einer Höhe zwischen 1700–1900 m. Zuerst arbeitete die Westspalte, die Projektilhöhe betrug bei dieser und der Ostspalte nur 500 m (gegen 1200 m bei der Eruption von 1886). Schon am gleichen Tage ging die Hauptthätigkeit auf die Ostspalte über, längs welcher sich im Laufe der Zeit 6 Kegel aufbauten (Monti Sylvestri genannt), 4 im Juli, 2 in der Augustperiode. Die von dieser Spalte abfließende Lava teilte sich in 2 Ströme, einen östlichen u. einen westlichen Strom, welche durch den Mte. Nero u. Mte. Gemmellaro getrennt waren, doch auch Querverbindungen besaßen. Der Westarm bewegte sich in 3 Tagen 3 km abwärts, bei steilerem Gefäll sogar die Stunde 50 m. Eigentümliche Erscheinungen brachte einer der mittleren Kegel am 17. Juli mittags hervor: der Krater warf mit auf 12 km Entfernung hörbarem Gebrüll dämpferfüllte, in der Luft platzende Lavafetzen u. weißliche Dampfballen aus. Dadurch entstanden Lufterschütterungen, welche die Mauern der $\frac{5}{4}$ Stde. entfernten Casa del Bosco und die Fenster in Catania und Acireale erzittern machten. Nach dem Juli-Paroxysmus folgte eine kürzere Solfatarenphase u. im August eine neue gesteigerte strombolianische Thätigkeit. Der Ostarm des Lavastromes verbreitete sich stark. Die Eruption dieses Jahres bestätigte übrigens, was den Lavaaustritt betrifft, frühere Beobachtungen: auf einer von dem Gipfel abwärts führenden Spalte nehmen abwärts die explosiven Erscheinungen ab, die Produktion an ruhig ausfließender Lava zu. Über den Zustand der Kegel Mitte November teilt der Vf. folgende Beobachtungen mit. Kegel 1, der nördlichste der 6 erwähnten, arbeitete schwach strombolianisch stoßweise, mit kurzem, dumpfem Windbrausen, der Krater hatte einen Durchmesser von 100 Schritt, produzierte bläulichen und weißen Dampf u. vereinzelte Lapilli. — Nr. 2 war vollständig tot, die Aschenbröckchen und kleinen Bomben waren am Südostabfall konzentrisch von Sublimationsprodukten wie Salmiak und Eisenchlorid überirndet, wobei sich um den dunkeln Kern erst eine weiße Salzschiebt oder Eisenchlorid und dann wieder eine weiße Salzschiebt legte. Augenscheinlich vermittelten kleine Fumarolen, gleich dünnen Dampfstrahlen sich aus den Boden hervorragend, diese Überkrustung. — Der dritte Kegel arbeitete solfatarisch u. stieß unter ohrenbetäubendem Lärm grauen u. weißen Dampf aus. Der Krater ist flach beckenartig, nur etwa 70' tief, oben 100 Schritt breit; sein unterer Teil prangt in den schönsten gelben und grünen Farben, wie von Moospolstern überzogen. So vermögen die Sublimationsprodd. Farbenwirkungen von unbeschreiblicher Schönheit zu erzeugen. Mitten aus dieser bunten Fläche fährt aus einer nur 1,5 m breiten u. 2 m hohen, abgestutzt kegelförmigen Boccha mit ungeheurer Heftigkeit ein bläulicher Dampf- und Flammenstrahl heraus. Die Flamme mag von brennendem Schwefel herrühren. — Der vierte Kegel ist nur durch eine dünne Scheidewand von vorigem getrennt und im Stadium ruhiger Solfatarenthätigkeit. — Der fünfte Kegel ist so gut wie tot u. eigentümlicherweise wie eine Geldtasche durch Querwände von Lava wie gefächert. — Nr. 6 bildet einen schönen regelmässigen Kegel; an seinen Südosthang legt sich eine jener von Eisenchlorid u. Schwefel überkleideten Flächen an, welche

lebhaft an die blumigen Oasen inmitten der alpinen Schneeregion erinnern. Über die noch im November in Bewegung befindlichen Lavaströme der Ostseite berichtet der Vf., daß man sich die Erscheinung nicht in Form eines breiten, einheitlichen Stromes vorzustellen habe, sondern so, daß auf dem etwa 1,5 km breiten neuen Lavafelde zahlreiche kleine Teilströmchen hervorbrechen, die sich bald zerteilen, bald wieder vereinigen. Beim Mte. Nero traten kleinere, 1,5, 2,5 bis 10 m breite Strömchen unvermittelt und durch nichts im Relief angedeutet aus der oberflächlich erstarrten Lava hervor. Der zähe Teig floß am Rande langsamer als in der Mitte; diese ist erhöht, die zäheren Ränder sind rinnenartig vertieft. Hört der Zufluß auf, dann sinkt die Mitte zusammen u. tiefer als die Ränder. Der Lava sind Seil- u. Fladenformen eigen, beide gehen ineinander über, zuweilen ist die erkaltete Oberfläche auf feinste zerschlitzt u. zerfetzt. Auch erwies sich die fließende Lava als so zäh, daß man Mühe hatte, den Stock hineinzustoßen. Die auf der flüssigen Lava schwimmenden Blöcke besaßen Durchmesser bis zu 3 m. Die dichtgedrängten Schlacken des noch in Bewegung befindlichen Stromes erzeugen einen klirrenden Lärm wie von zerbrechenden Schüsseln.

Der Spaltenapparat vom Jahre 1892 ist die direkte Fortsetzung dessen von 1886, welcher den Mte. Gemellaro schuf. Die Wiederaufreißung konnte daher ohne heftigere Erschütterungen vor sich gehen. Die Bildung der Kegel gleicher Phase fand von oben nach unten statt, Lava ergoß sich, wie schon bemerkt, vorwiegend im unteren Teile der Spalte; trotz der Einheitlichkeit der Spalte und des ausgeworfenen Materials arbeitete doch jeder Kegel für sich, spielte jeder, wie der Vf. treffend sagt, seine eigene Melodie. Bemerkenswert unter den Auswürflingen sind die Sandsteinbomben. (Jahrb. f. Mineral. 1893. I. 75—88.)

SAUER.

A. Dannenberg, Studien an Einschlüssen in den vulkanischen Gesteinen des Siebengebirges. Für das in neuerer Zeit gern behandelte Thema, die durch das glutflüssige Magma basaltischer u. andeaitischer Effusivmassen an fremden Einschlüssen bewirkten Veränderungen mikroskopisch genau festzustellen, liefert die vorliegende Arbeit einen neuen Beitrag, und zwar mit besonderer Rücksicht auf das Siebengebirge. — Die aus Basalten und Andesiten dieses Gebietes stammenden Einschlüsse bieten sich dar als einzelne Mineralien und Mineralkombinationen und Gesteine; die ersteren sind vertreten durch Zirkon, Korund, Magnetit, Magnetkies, Feldspäte, Sillimanit. Zirkon und Korund erleiden im Basalte fast gar keine Veränderung; Korund erscheint nur etwas korrodiert und von einem hellen augit- und magnetit-freien Hofe umgeben. Magnetit u. Magnetkies werden stark angegriffen, korrodiert, z. Tl. mit Trümmerzone umgeben, Feldspat erleidet keine sichtbare Korrosion. Quarz und Sandsteineinschlüsse veranlassen im Basalte die Bildung saurer Feldspäte und des Augitkranzes; für die Quarze aus den Andesiten ist die Herausbildung einer breiteren körneligen Glaszone bezeichnend, innerhalb welcher zuweilen Kryställchen von Korund, als Neubildung, sich einstellen. Für die Einschlüsse thonerdereicher Mineralien (wie Sillimanit, Korund, Granat) wird die massenhafte Neubildung von Spinell im Kontakt bestätigt. (Doch kennt man denselben als auch aus Feldspat hervorgegangen, d. Ref.) Eine häufig weitgehende Assimilation des Einschlusses führt zur Neubildung von Orthoklas- und Plagioklasaggregaten, in denen einsprenglingsartig die primären Kontaktmineralien (Schieferfragmente aus altem Granitkontakte) wie Andalusit, Korund, Sillimanit liegen. Manche der im jungen Eruptivgestein konstatierten Einschlüsse bieten Analogien zu dem Cordieritfels aus dem Granat-Tonalit des Adamellogebietes.

Was die Verbreitung und Verteilung der Einschlüsse anbetrifft, so ist auffällig, daß in den Basalten die Einschlüsse einzelner Minerale (Quarz, Feldspat, Zirkon, Korund, Magnetit, Magnetkies, Sillimanit) überwiegen, in den Trachyten u. Andesiten

sich dagegen mehr noch die zusammenhängenden Schieferfragmente und Granitbrocken vorfinden, was sich daraus erklären dürfte, daß das basischere Basaltmagma die weit saureren Einschlüsse energischer lösen mußte, als das schon mehr saure Andesit- oder gar Trachytmagma. Das Auftreten des Granites, sowie der für ihn charakteristischen Schieferkontaktgesteine in Form von Einschlüssen in den jüngeren Eruptivgesteinen des Siebengebirges und dessen Umgebung, nach anderen Beobachtungen auch der Eifel, läßt auf eine weite unterirdische Verbreitung desselben schließen. Außer den Kontaktschiefern desselben fanden sich auch eigentliche krystalline Schiefer in seltenen Bruchstücken, z. B. Augit-Plagioklasschiefer; andere Einschlüsse lassen auch das Vorkommen von Paläopikrit vermuten. (TSCHERMACK's Mitt. 14. 17—84. 1894. Heft 1.) SAUER.

T. E. Thorpe, *Die Mineralwässer von Cheltenham*. Die Analysen ergaben beim Vergleich mit denen, die 1847 von den gleichen Wässern angestellt worden sind, daß die Zusammensetzung der Wässer sich in den 47 Jahren nicht verändert hat. (London Chem. Soc. [21/6.*]; Chem. News 70. 45. 27/7.) BODLÄNDER.

Analytische Chemie.

P. A. Boersma, *Über einige Indikatoren*. (Forta. zu S. 254.) *Phosphorsäure* kann man als ein-, zwei- und dreibasische Säure titrieren, je nachdem man als Indikator Methylorange (oder Kochenille), Phenolphthalein oder POIRRIER's Blau in Anwendung bringt. Je nachdem man mit Alkalien oder alkalischen Erden neutralisiert, variieren die Resultate etwas. Die Titration mit Kalk u. Rosolsäure ist sehr genau, wenn gut gekocht wird, um alle Phosphorsäure in dreibasches Salz überzuführen, und die Konzentration höchstens $\frac{1}{10}$ normal ist. Lackmus ist nicht empfehlenswert, da der Farbstoff mit dem phosphorsauren Kalk niedergeschlagen wird. Durch längeres Kochen dissociiert reiner, dreibasischer, phosphorsaurer Kalk etwas. *Borsäure Salze* dissociieren schon in ziemlich konz. Leg. stark. Auf Methylorange wirkt Borsäure überhaupt nicht ein, auf Lackmus u. Phenolphthalein schon stärker. Mit POIRRIER's Blau kann man Borsäure ungefähr wie eine einbasische Säure titrieren, doch ist der Farbstoff so schwach sauer, daß seine Salze schon durch Wasser zerlegt werden. Sehr genau läßt sich Borsäure als einbasische titrieren in einer mindestens 25%/ig. Leg. von Glycerin. Auch bei *organischen Säuren* sind Dissociationserscheinungen der Titration mit Hilfe von Indikatoren häufig hinderlich. Die Dissociation von Alkalisalzen ist meist ziemlich gering. Häufig ist die Rk. auch eine thermostrophe. Am besten eignet sich als Indikator hier Phenolphthalein. Die Salze der Indikatoren selbst sind der Dissociation unterworfen, was bei Phenolphthalein, noch mehr bei Curcuma u. POIRRIER's Blau störend wirken kann. Am stärksten ist die Dissociation der Ammoniaksalze. Methylorange dissociiert nur in Form seiner Mineralsäuresalze. In alkoh. Leg. ist, unbrauchbar. Ihrer mehr oder weniger kräftig sauren Natur nach ordnen sich die Indikatoren in folgende Reihe: Methylviolet, Methylorange, Dimethyl-amidoazobenzol, Kongo, Lakmoid, Karminsäure, Phenacetolin, Azolitminsäure, Rosolsäure, Phenolphthalein, Curcuma, POIRRIER's Blau. (Nederl. Tijdschr. Pharm. 6. 205 bis 213. Juli.) MUHLERT.

C. Guldensteeden Egeling, *Über die Untersuchung des Harns auf Aceton*. Für den Nachweis von Aceton im Harn Zuckerkranker wird gewöhnlich die LEGAL'sche Rk. benutzt (Hinzufügen von Nitroprussidnatrium, von Natronlauge und hierauf von Essigsäure), welche Aceton durch eine karminrote Färbung anzeigt. Nach SAL-KOWSKI (94. I. 1012) ist diese Rk. jedoch nicht charakteristisch, da sie z. B. auch von Aldehyd hervorgerufen wird. Eine zuverlässigere Reaktion giebt LE NOBEL an, nämlich Hinzufügen von Nitroprussidnatrium u. Ammoniak. Es entsteht allmählich

eine prächtig violette Färbung. Dieselbe kommt außer dem Aceton nur noch der Acetessigsäure zu. Da diese im Harn stets gleichzeitig neben Aceton auftritt und selbst leicht in Aceton und Kohlensäure zerfällt, und es daher auch für die ärztliche Prognose ziemlich gleichgültig ist, welche der beiden Substanzen im Harn vorhanden ist, dürfte die LE NOBEL'sche Rk. zum Nachweis des Acetons den Vorzug verdienen. (Nederl. Tijdschr. Pharm. 6. 217—18. Juli.) MÜHLERT.

H. Thomälen, *Über die von Rüdorff empfohlenen Methoden der quantitativen Analyse durch Elektrolyse.* Akkumulatoren sind als Stromquellen geeigneter als Elemente, weil letztere oft nicht genügende Stromstärken und Spannungen ergeben. RÜDORFF hätte die Stromstärken seiner Elemente in Ampère angeben sollen; die gemachten Angaben reichen nicht aus, die von RÜDORFF innegehaltenen Bedingungen nachzunehmen. (Chem.-Ztg. 18. 1121—22. 25/7.) BODLÄNDER.

Bredow, *Titration mit Fehling'scher Lösung.* Die längst bekannte Cu-Tüpfelprobe auf Filtrierpapier mit essigsaurer Ferrocyankaliumlg. wird empfohlen. (Pharm. Centr.-H. 35. 358. [Juni.* Pharm. Ges. Berlin.]) HEFELMANN.

Heinrich Král, *Zur Titration mit Fehling'scher Lösung und zur Erzielung klarer Filtrate bei dieser Arbeit.* Bei der Titration mit FEHLING'scher Lsg. prüft Vf. derart auf Beendigung der Rk., daß er in das angesäuerte Filtrat der Fl. feinst gepulvertes Ferrocyankalium schüttet. Die geringste Spur Cu giebt sich dann sicher durch eine rote Zone um das Blutlaugensalzpulver zu erkennen. Selbst durch konz. Ferrocyankaliumlg. wird eine gleiche Empfindlichkeit der Rk. nicht erreicht. Vor dem Filtrieren giebt Vf. eine kleine Probe Kieselguhr auf das Filter, wodurch selbst die geringste Spur von fein verteiltem Cu_2O zurückgehalten wird. Gleich gute Dienste leistet Kieselguhr bei bakterientrübem Harne behufs Klärung zur polarimetrischen Zuckerbestimmung. (Pharm. Centr.-H. 35. 411. Olmütz.) HEFELMANN.

C. Meineke, *Unterschwefligsaures Natron als Urmaß der Jodometrie.* Durch Verreiben mit 96% A., Absaugen, Waschen mit absol. A. u. Ä. erhält Vf. ein reines Prod. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$, welches als Urmaß zu benutzen ist. Die Verb. muß frei von Sulfaten sein, was nach der Oxydation mit Jod durch Chlorbarium festzustellen ist. (Chem.-Ztg. 17. 33; Viertelj. Fortschr. Chem. Nahrungsm. 9. 143.) FROMM.

C. Müller, *Über die Methode der Untersuchung von Getreidefrüchten.* Zur Unters. der Elementarstruktur der Getreidekörner weicht man dieselben einige Tage in W. ein. Man kann dann die oberste Längszellenschicht u. nach dem Aufschneiden der Früchte den Rest der Schale samt Kleberschicht abziehen. Von letzterer Haut lassen sich die Kleberzellen nach kurzem Einweichen in KOH-Lsg. leicht abschaben, während der Rest nochmals in Querzellenschicht und Samenhaut durch das Skalpell gesondert wird. Durch Freilegen der einzelnen Gewebsschichten wird die anatomische und mikrochemische Prüfung der Elemente ermöglicht. Dadurch gelang es Vf., die Verteilung der Schlauchzellen festzulegen: bei Roggen und Weizen laufen dieselben schopfförmlich vom Scheitel herab, werden weiterhin spärlicher und fehlen in der Mitte ganz; beim Hafer bilden sie ein lockeres, weitmaschiges Netzwerk, u. bei der Gerste ist ihr Vorkommen auf die äußersten Spitzen beschränkt. (Pharm. Centr.-H. 35. 357. [Juni.* Pharm. Ges. Berlin.]) HEFELMANN.

E. Pollacci, *Empfindliche Reaktionen zum Nachweis des Jodes in löslichen Jodiden, in deren Mischungen mit Bromiden und in den Jodaten.* Die zu prüfende Lsg. wird mit Stärkekleister versetzt u. in dieselbe Stickoxyd, aus HNO_3 u. Kupfer bereitet, eingeleitet. — Jodate werden mit gewöhnlichem Phosphor reduziert. Die entstehende HJ scheidet mit unverändertem Jodat Jod aus. (Corso di chim. med. et Farmac. 12. 125; Viertelj. Fortschr. Chem. Nahrungsm. 9. 144.) FROMM.

Bredow, Bestimmung des Stickstoffs im Chilesalpeter und anderen Düngemitteln. Die übliche zweistündige Dest. von 0,5 g NaNO_3 , 100 ccm W., 20 g KOH, 75 ccm A. und je 10 g Zn- und Fe-Staub reicht nicht aus, um alles NH_3 überzutreiben. Oft geht nach 4 Stdn. noch NH_3 über; man destilliere deshalb so lange, bis mit HCl keine Nebelbildung mehr eintritt. (Pharm. Centr.-H. 35. 358. [Juni.* Pharm. Ges. Berlin.])

HEFELMANN.

F. Strohmeyer, Feststellung der gestatteten Fehlergrenze für die Stickstoffbestimmung bei der Analyse der Chilesalpeter. Auf Antrag Vfs. schließt man sich den Vereinbarungen der deutschen Versuchsstationen an, wonach bei einem garantierten Gehalt von 15 $\frac{1}{2}$ %, N im Chilesalpeter eine Latitude von 0,25%, N gewährt werden soll. — Verschiedene direkte und indirekte Verff. werden in der Diskussion kurz besprochen. (Österr.-ung. Z. Zucker-Ind. und Landw. 1894. Nr. 3. [11/6.* Graz.] Sep. vom Vf.)

HEFELMANN.

L. M. Dennis und B. S. Cushman, Über die analytischen Eigenschaften von Eisenphosphid und -phosphat. CHEEVER hat (87. 394) nachgewiesen, daß der Phosphor im Eisen teils als Phosphid und teils als Phosphat enthalten sei. Der Nachweis erfolgte durch Behandlung des in Cupriammoniumchloridlag. unl. Rückstandes mit Ammoniumoxalatlag., wobei nur das Phosphat gel. wird. Auch durch Erhitzen des Eisens im Chlorstrome suchte CHEEVER Phosphid und Phosphat zu trennen, indem ersteres verflüchtigt wird, letzteres zurückbleibt. Um die Richtigkeit der Schlüsse von CHEEVER zu prüfen, untersuchten die Vff. das Verhalten von reinem *Eisenphosphid*. Dasselbe wurde durch Erhitzung von trockenem Ferrochlorid in einem aus Kalilauge und Phosphor entwickelten Strome von Phosphorwasserstoff dargestellt und durch Digestion des gepulverten Materials mit heißer HCl (1:12) von ungebundenem Eisen gereinigt. Die Extraktion mit Salzsäure dauerte so lange, bis der Rückstand nicht mehr magnetisch war. Das Eisenphosphid wurde mit Königswasser aufgeschlossen, wobei kein Phosphor entweicht. Die Zus. desselben entspricht genau der Formel FeP , während ältere Angaben auf die Formel Fe_3P_4 hinweisen. Bei Behandlung des Phosphids mit Salzsäure verliert dasselbe an Gewicht, und das Filtrat enthält Eisen und Phosphor. Ammoniumcitratlag. greift das Phosphid nicht an und löst Ferripyrophosphat leicht. Diese Lag. wurde zur Trennung des Phosphats vom Phosphid in Martinstahl und Bessemerstahl benutzt; in beiden Fällen wird ein Teil des Phosphors als Phosphat gelöst. Beim Erhitzen eines Gemisches von Phosphid und Pyrophosphat im Chlorstrome wurde außer dem Phosphid auch ein Teil des Pyrophosphats verflüchtigt. (J. Amer. Chem. Soc. 16. 477—85. Juli. CORNELL UNIV.) BODLÄNDER.

Hanns von Jüptner, Die Eggertz'sche Phosphorprobe. Bei dieser Probe werden 0,882 g Eisen in 11—12 ccm HNO_3 unter Erwärmen bis zum Sd. gel., dann P_2O_5 durch Zusatz von 50 ccm NH_3 -Molybdatlag. gefällt. Man rührt tüchtig um, läßt den Nd. sich an einem warmen Orte absetzen, wozu ca. 1 Stde. nötig ist, zieht mit einem Heber die über dem Nd. stehende Fl. ab und spritzt den Nd. in ein Meßröhrchen, dessen unterer verengter Teil in Kubikzentimeter geteilt ist. Nach $\frac{1}{2}$, bis 1 Stde. hat der Nd. sich abgesetzt, und man liest die Zahl der Kubikzentimeter ab, die nach Multiplikation mit 0,0025 den P-Gehalt in Prozenten ergeben. WEDDING, UKENA, v. REIS, REINHART u. a. verdichten den Nd. noch nachträglich durch Anwendung einer Zentrifuge. Auf Grund eigener Vers., bei denen Vf. ohne Zentrifuge arbeitete, gelangte er zu folgender Modifikation der Eggertz'schen Phosphorprobe. Die in sd. HCl gel. Probe wurde mit etwas KMnO_4 versetzt, gekocht und zur Lag. des MnO_2 -Nd. einige Körnchen Oxalsäure zugesetzt. Darauf wird die Lag. auf 40° erwärmt, mit 50 ccm Molybdänsäurelag. versetzt, sehr gut geschüttelt und einige Stunden absetzen gelassen. Der Nd. wird nach Entfernung der obenstehenden klaren Fl. in das Meßröhrchen gebracht, abermals etwas absetzen gelassen

und nun mittels eines nach Art eines Pochwerkes konstruierten Rüttelapparates komprimiert. — Die Unters. ergab nun folgende Resultate: 1. Nur solche Proben sind als gültig anzusehen, bei denen der Nd. eine rein hochgelbe Farbe besitzt. — 2. Bloßes Absitzenlassen des Nd. genügt, wie schon v. REIS angegeben hat, durchaus nicht. — 3. Die Verdichtung des Nd. durch Rütteln erfolgt bei verschiedenen Proben ungleichmäßig. — 4. Durch zu lange fortgesetztes Rütteln nimmt das Volum des Nd. oft wieder ein wenig zu (wahrscheinlich infolge Abspringens der obersten Schicht). — 5. Das Schütteln muß daher so lange fortgesetzt werden, bis das Volum wieder zu wachsen beginnt oder mindestens $\frac{1}{2}$ Stde. konstant bleibt. — 6. Kleine Ndd. verdichten sich äußerst ungleichmäßig (bis 25 Volumteile). — Bei niederem P-Gehalt nehme man dehalb statt 0,882 g eine Einwage von 2 oder 3, selbst 4 g. — 8. Wie schon v. REIS gezeigt hat, ist das Gewicht der Volumeinheit des Nd. nicht konstant, sondern nimmt mit wachsendem Volum ab. Es sind daher besondere Tabellen für jeden P-Gehalt und für jeden Motor zur Kompression des Nd. aufzustellen. — Für gewöhnliche Stahl- u. Eisensorten kann das Vol. der SiO_2 unberücksichtigt, bleiben. bei grauem Roheisen ist SiO_2 stets vorher zu entfernen. Um das Mitfallen von As und MoO_3 zu vermeiden, darf die Fällungstemperatur 40–45° nicht übersteigen. — Die Resultate Vfs. sind recht günstige: die Differenzen gegen die Gewichtsanalyse erreichten nur in wenigen Fällen die Größe von $\pm 0,01\%$. (Österr.-ung. Ztg. f. Berg- und Hüttenwesen 42. 361–66. Neuberg. Labor. d. österr.-alpin. Montangesellschaft.)

HEFELMANN.

G. Lunge und A. Lwoff, Über die Bestimmung von Kohlenstoff in Stahl und Eisen. Zunächst werden die vom Verein zur Beförderung des Gewerbfleißes veröffentlichten Preisschriften von A. LEDEBUR (94. I. 973), W. HEMPEL (94. I. 973) und CHR. GÖTTIG (94. I. 226) von den Vff. kritisiert, und zwar in der Hauptsache von dem Gesichtspunkte aus, wie sich diese drei Preisschriften zu dem von LUNGE und MARCHLEWSKI vorgeschlagenen volumetrischen Verfahren der C-Bestimmung (93. II. 496) stellen. LUNGE und MARCHLEWSKI hatten für die WIBORGH'sche Methode, die bis dahin mit sehr unvollkommenen Apparaten ausgeführt worden war, einen Apparat konstruiert, der nach ihrer Ansicht nicht nur schnelles Arbeiten gestattet, sondern auch möglichst genaue Resultate liefert. Vff. erblicken nur in der Arbeit W. HEMPEL's eine prinzipielle Neuerung, und zwar darin, daß dieser durch Zusatz von etwas Hg den Fehler des Entweichens von unverbrannten C-Verbb. so gut wie vollkommen vermeidet. Den von HEMPEL gemachten Vorwurf der großen Zerbrechlichkeit des Apparates von LUNGE u. MARCHLEWSKI weisen Vff. auf Grund ihrer Verss. als unbegründet zurück, den weiteren Vorwurf, daß bei dem Verfahren unverbrannte C-Verbb. entweichen, müssen sie zwar zugeben, halten aber die dadurch entstehenden C-Verluste als für technische Zwecke irrelevant. Die beiden Verlustquellen (bei der Abscheidung des C durch CuSO_4 und bei der Verbrennung des C durch Chromschwefelsäure) betragen bei 10 g Einwage für graues Roheisen 0,17 bis 0,23%, für weißes Roheisen 0,14–0,15%, für Schienenmaterial 0,04% C. — Weiterhin haben Vff. eine Reihe von Verss. mit dem LUNGE-MARCHLEWSKI'schen Apparat angestellt nach der ursprünglichen Methode, sodann mehrfache Modifikationen, vor allem den HEMPEL'schen Hg-Zusatz angewendet. Aus diesen Verss. ziehen Vff. folgende Schlüsse: 1. Die Digestion mit Kupferammoniumchlorid bietet gegenüber derjenigen mit CuSO_4 keinen Vorteil. — 2. Die Digestionsdauer mit CuSO_4 darf nicht allzu sehr verringert werden und muß bei Roheisen mindestens 6 Stunden betragen. — 3. Die Dauer der Kochung mit Chromschwefelsäure kann auf $\frac{1}{2}$ Stunde reduziert werden. — 4. Bei Verwendung von H_2SO_4 vom D. 1,65 kann die Säuremenge auf 100 ccm verringert werden. — 5. Zusatz von H_2O am Schlusse kann man nicht weglassen, ohne merklichen Verlust zu erleiden. — 6. Das Verfahren von LUNGE und MARCHLEWSKI giebt auch nach Abkürzung der Kochdauer und Ver-

ringerung der Säuremenge Resultate, die zuweilen sogar noch höher als nach HEMPEL's Hg-Verf. ausfallen, in anderen Fällen damit so gut wie völlig genau übereinstimmen und nie irgend erheblich darunter bleiben. (Stahl und Eisen 14. 624—29. Zürich. Techn.-chem. Lab. Polytechnikum.)

HEFELMANN.

Carl Kippenberger, *Kritische Studien der Methoden der Kohlensäurebestimmung in Trink- und Mineralwässern, mit besonderer Berücksichtigung der Trennung der freien und halbgebundenen, von der zu Monocarbonaten gebundenen Kohlensäure, nebst Beiträgen zur Kenntnis der Bildung kohlensaurer Salze in den Wässern.* (Forts. v. S. 176.) Magnesiumsulfat u. Magnesiumchlorid l. frisch gefälltes Magnesiumcarbonat durch Bildung eines Doppelsalzes, dessen Leg. in W. im Verhältnis zur Konz. und Temperatur der angewendeten Legg. steht. Die Ggw. von Magnesiumcarbonat in diesen Legg. wird durch die Färbungen mit Hämatoxylin, Gallein u. Gentianablau erwiesen. Chlorbarium u. Chlorcalcium l. Magnesiumcarbonat unter Umsetzung, aber nicht quantitativ. Umgekehrt setzt sich eine Magnesiumsulfatleg. mit frisch gefälltem Calciumcarbonat unter Bildung von Magnesiumcarbonat um, welch' letzteres als Doppelverb. mit Magnesiumsulfat in Lösung geht. — Frisch gefälltes Ferrocyanat setzt sich mit l. Magnesium- und Calciumsalzen augenblicklich unter Bildung von unl. Magnesiumcarbonat, bezw. Calciumcarbonat und l. Eisensalz um, und zwar in konstanten Zahlenverhältnissen zur Menge der angewandten l. Salze. — Freie, gallertartige Kieselsäure vermag, entgegen früheren Angaben, schon bei 14—16° Carbonate zu zers. Diese Zersetzung nimmt zu mit Erhöhung der Temperatur. (Forts. folgt.) (F. Leb. 1. 263—75. 30/6. München. Pharmaz. Institut. u. Lab. f. angew. Chem. d. Univ.)

FROMM.

Analyse titanreicher Eisenerze. Titansäure muß vor der Titration des Fe mit KMnO_4 abgeschieden werden, da dieselbe ebenfalls leicht reduziert wird, und Ti_2O_3 sich durch KMnO_4 noch leichter als FeO oxydieren läßt. Auch auf die P-Bestimmung wirkt TiO , ungünstig, da sich beim Abscheiden derselben eine durch Säuren sehr schwer zersetzliche Verb. der TiO , mit P_2O_5 bildet; es wird infolgedessen zu viel Ti und zu wenig P gefunden. Genaue Resultate soll folgendes Verfahren liefern: 1. **Ti.** Das Erz wird durch Erhitzen im trockenen H-Strome reduziert, alsdann das reduzierte Fe durch 2,5%ig. HCl ausgelöst. TiO , bleibt unter diesen Umständen ungel. Den ungel. Rückstand schm. man mit Na_2CO_3 und kocht denselben mit W. vollständig aus. SiO_2 , P_2O_5 und die meiste Al_2O_3 werden gelöst, während saures Na-Titanat, Fe_2O_3 etc. ungel. bleiben. Das Unl. behandelt man mit rauchender HCl , wobei Na-Titanat zers. und Fe_2O_3 gel. wird. Man setzt einige Tropfen H_2SO_4 hinzu, verd., fügt Al-freie Weinsäure (ca. das dreifache Gewicht der gel. Oxyde) hinzu und füllt mit NH_3 und NH_4SH , wodurch man TiO_2 und Al_2O_3 eisenfrei erhält. Bei großem Gehalt an unreduziertem Fe ist diese Fällung doppelt auszuführen. Das Filtrat der Sulfide säuert man an, dunstet es nach Abscheidung des S zur Trockne ein u. glüht NH_4 -Salze und Weinsäure fort. Der Glührückstand wird mit wenig H_2SO_4 und W. behandelt, wobei man eine trübe, nicht filtrierbare Leg. erhält, die auf Zusatz von NH_3 einen leicht filtrierbaren, flockigen Nd. liefert und ein klares Filtrat ergibt. Den Nd. schm. man mit Na_2CO_3 ; die Schmelze wird in W. aufgeweicht und dann in HCl oder H_2SO_4 gelöst. Die Lösung neutralisiert man nahezu, versetzt sie mit wenig Na-Acetate und schließlich mit so viel Eg., daß die Leg. 10 Volumproz. Essigsäure enthält. Beim Sd. fällt nun reines Titansäurehydrat als flockiger Nd. aus. — 2. **P.** Man schmilzt das Erz mit Na_2CO_3 , laugt mit W. aus, wobei TiO ungelöst bleibt, und bestimmt im Filtrat wie gewöhnlich den P. — **Qualitativer Nachweis von Ti.** Bei Ggw. von TiO , in saurer Leg. liefert H_2O_2 eine schön orangegelbe Färbung. 0,0001 g TiO , in 1 cem Leg. sind noch scharf nachzuweisen, erst bei einem Gehalt

von 0,000 02 g TiO_2 wird die Reaktion unsicher. (Teknisk Tidskrift 1893. 97; Berg.-Hüttenm.-Ztg. 53. 244—45.) HEFELMANN.

Franz Meyer, *Zur Wertbestimmung des Zinkstaubs*. Einem Einwande von BACH (S. 113) gegenüber hebt der Vf. hervor, daß sein Apparat (94. I. 1098) auch zur Bestimmung der CO_2 in Carbonaten, sowie zur Messung von Gasen unter Atmosphärendruck benutzt werden kann. (Z. angew. Chem. 1894. 435. 15/7.) BODL.

Knieder, *Kolorimetrische Kobaltbestimmung zur schnellen Untersuchung von Kobalterzen*. Zur Darst. der kolorimetrischen Typen wählt man zwölf möglichst gleichartige 200 ccm-Flaschen aus. Elf davon werden mit je 200 ccm W. gefüllt, welche 0,10—0,20 u. s. f. bis 2,00 g $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ gel. enthalten und gut verstöpelt aufbewahrt werden. — Man l. nun 25 g Erzpulver in so viel HCl , daß die M. davon leicht bedeckt wird, fügt nach beendeter Rk. (ca. 10 Minuten) so viel k. W. hinzu, daß das Vol. $\frac{1}{4}$ l beträgt, rührt um, gießt die Fl. in eine Schale, erwärmt auf 40 bis 50°, setzt Kreidepulver bis zur neutralen Rk. hinzu, gießt die Fl. in einen Literkolben u. füllt bis zur Marke auf. Man filtriert die Lsg. durch ein trockenes Filter u. giebt 200 ccm des Filtrats in die leer gebliebene zwölfte Flasche. Man vergleicht diese schließlich mit den elf Typen, um den annähernden Co-Gehalt zu erfahren. — Bei Kobaltglanz u. Kobaltsuperoxyd muß zur Lsg. Königswasser verwendet werden, bei Fe- und Cu-haltigen Erzen ist die durch diese Metalle hervorgebrachte Färbung durch SO_2 zu beseitigen, und bei Ni-haltigen Erzen versagt das Verf., so daß in solchen Fällen die Gewichtsanalyse nicht zu umgehen ist. (Revista minera 1893. 398; Berg.-Hüttenm.-Ztg. 53. 243—44.) HEFELMANN.

Mengin, *Trennung und Bestimmung von Zinn und Antimon*. Man verwandelt die beiden Metalle durch Salpetersäure in ihre Oxyde, trocknet und wägt dieselben. Dann behandelt man sie mit Zinn und Salzsäure, wodurch das Antimonoxyd reduziert u. das Zinnoxid in Chlorür umgewandelt wird. Nach vollständiger Reduktion gießt man die Fl. von dem aus metallischem Antimon bestehenden Nd. ab, wäscht mit ausgekochtem und dann, vor der Luft geschützt, erkaltetem W. aus, sammelt den Nd. auf einem Filter, wäscht mit W. und dann mit A. aus und wägt. Kennt man das Gewicht des Antimons und das Gewicht des Antimon- und Zinnoxids, so findet man durch eine einfache Rechnung das Zinnoxid. (C. r. 119. 224—25. [16/7.*]) SACHSSE.

G. Gaglio, *Über die Erkennung der Quecksilberdämpfe in der Luft und die Absorption des Quecksilbers nach Einreibungen mit Quecksilbersalbe*. Quecksilber kann in der Luft eines Raumes nachgewiesen werden, in welchem ein Tier mit Quecksilbersalbe eingerieben wurde. Als Reagens dient eine Lsg. von Palladiumchlorür, welches mit HCl unter Zusatz von HNO_3 gel. und mehrmals mit HCl zur Trockne gebracht wurde, in 500 Tln. W. Quecksilberhaltige Luft durch diese Lsg. geleitet, verursacht schwarze Flecken am Glase durch Reduktion. (Arch. Farmacol. e terap. 93. I. 289; Viertelj. Fortschr. Chem. Nahrungsm. 9. 146.) FROMM.

Victor Vedral, *Die Erkennung und Beurteilung des echten Zwetschenbranntweins*. Echter Zwetschenbranntwein giebt beim Verdünnen mit 50% W. eine Trübung von Fuselölen, die in den Ä. übergehen. Der durch Verdunsten der äther. Lsg. gewonnene Rückstand zeigt die charakteristischen Eigenschaften des natürlichen Bittermandelöls und giebt mit Silbernitrat Cyansilber. Vf. teilt die untersuchten Branntweine in drei Gruppen: 1. echte Branntweine mit 0,006—0,005% Blausäure; 2. mit echtem Branntwein versetzte künstl. Spirituosen mit Spuren von Blausäure; 3. Artefacta, welche blausäurefrei sind. (Z. f. Nahrungsm., Hyg. u. Warenk. 8. 189—90. 22/7. Debreczin.) FROMM.

E. Ludwig, *Über leicht ausführbare Methoden der Nachweisung von Teerfarbstoffen in gefärbten Weinsorten*. Da sich manche Teerfarben durch die Prüfung mit Bleiessig u. Amylalkohol nicht nachweisen lassen, wird das folgende Verfahren neben dem obigen empfohlen. 10 ccm Wein werden mit 0,2 g gelbem Quecksilberoxyd eine Minute lang im Reagensglas geschüttelt u. auf ein dreifaches, mit W. angefeuchtetes Filter gegossen. Ist das klare Filtrat rot gefärbt, so hat dies als Beweis für die Ggw. eines Teerfarbstoffes zu gelten. (Z. f. Nahrungsm., Hyg. u. Warenk. 8. 191—92 22/7.; aus einem Fachgutachten des obersten Sanitätärats Wien.) FROMM.

Quirini, *Ein verlässliches Reagens auf Zucker im Harn*. 5 ccm des HOPPE-SEYLER'schen Reagens, bestehend aus $\frac{1}{2}\%$ Lsg. von o-Nitrophenylpropionsäure in NaOH, geben beim Kochen mit 10 Tropfen Harn schon bei Ggw. von 0,1% Zucker Indigofärbung. (Pharm. Post. 27.54; Viertelj. Fortschr. Chem. Nahrungsm. 9.59.) FROMM.

Focke, *Zum Nachweis kleiner Mengen Zucker im Harn*. 10 g Harn werden mit 5 g Kupfersulfatlsg. (1 + 9) aufgekocht. Nach vollständigem Erkalten wird filtriert, das Filtrat mit 2 g Na_2CO_3 -Lsg. (1 + 9) versetzt u. nach kräftigem Durchschütteln und Stehenlassen, bis sich der Nd. abgesetzt hat, abermals filtriert. Setzt man von dem so gereinigten Harn mehrere Tropfen zu einer erhitzten, mit gleichen Teilen W. verd. FEHLING'schen Lsg. und kocht auf, so tritt nach wenigen Sekunden der charakteristische, lehmgelbe bis ziegelrote Nd. auf. Bei $<0,05\%$ Zucker erhält man noch sehr deutliche Fällung, wenn man zunächst der ganzen Harnmenge noch etwas Kupfersulfatlsg. zufügt, darauf alkal. Seignettesalzlsg., bis sich die Fl. geklärt hat, und dann erhitzt. (Apoth.-Ztg. 9. 559. Magdeburg.) HEFELMANN.

George Johnson, *Über häufige Fehlerquellen beim Nachweis des Zuckers im Harn*. Häufig werden von Ärzten Harne für zuckerhaltig erachtet, wenn sie FEHLING'sche Lsg. reduzieren oder mit KOH-Lsg. gebräunt werden. Es wird außer Betracht gelassen, daß auch andere im Harn vorkommende Körper die Reduktion der alk. Cu-Lsg. hervorrufen können. PAVY hat gezeigt, daß Harnsäure ebenfalls reduzierend wirkt, und JOHNSON jr. hat jüngst nachgewiesen, daß alle Harne, die nicht infolge von Zucker- und großen Harnsäuregehalten reduzierend wirken, ihre Reduktion dem Kreatinin verdanken. Normaler Harn ist nach den Unters. von JOHNSON jr. stets zuckerfrei. Zur Abscheidung des Kreatinins benutzte er die fraktionierte Fällung mit HgCl_2 . Zuerst wird Harnsäure ausgeschieden, von deren Hg-Salz abfiltriert wird; das Filtrat scheidet beim Stehen kryst. Quecksilberkreatinin aus, das etwa 25% Kreatinin enthält. Den Überschuss an HgCl_2 eliminiert man durch NH_3 und prüft das Filtrat vom Hg-Nd. auf Zucker mittels FEHLING'scher Lsg. oder alk. Pikrinsäurelsg. Tritt jetzt keine Rotfärbung durch Reduktion ein, so ist der untersuchte Harn sicher zuckerfrei. Durch besondere Vers. wurde erwiesen, daß die Hg-Ndd. keinen Zucker mit niederreißen.

Das als Hg-Verb. aus dem Harn in der Kälte gefällte Kreatinin ist nicht identisch mit dem bisher bekannten Kreatinin und wird von JOHNSON jr. „*natürliches Harnkreatinin*“ genannt. Es wirkt weit schärfer reduzierend als gewöhnliches Kreatinin. Die Pikrinsäureprobe, welche durch Harnsäure nicht gestört wird, kann im normalen Harn als ein Maßstab des Kreatingehaltes gelten, wenn man mit reinem Harnkreatinin als Typus vergleichende kolorimetrische Prüfungen anstellt. Kreatinin reduziert allerdings alk. Pikrinsäurelsg. schwächer als Harnzucker. Nur hat man bei dem kolorimetrischen Verf. zu berücksichtigen, daß die Harnlösung bei gleichem Kreatiningehalt wie die typische wss. Lsg. etwas dunkler erscheint, wohl infolge der Ggw. von Harnfarbstoffen, die man zweckmäßig mittels Filtration durch Tierkohle vorgängig entfernt. Von Harnzucker läßt sich das Harnkreatinin dadurch unterscheiden, daß es bei Ggw. von KOH Pikrinsäure schon in der Kälte reduziert. Erhitzt man den Harn 1 Minute lang zum Sd., so wird die hellrote Farbe bei Ab-

wesenheit von Zucker zwar auch etwas dunkler, jedoch nicht so dunkel, daß man nicht bei Durchsicht von oben noch die rote Farbe erkennen könnte, schon bei der geringsten Zuckermenge dagegen verschwindet jeder rote Schein der Fl. bei Durchsicht von oben.

Zur schnellen Eliminierung des Harnkreatinins verfährt man folgendermaßen: Man fügt zum Harn $\frac{1}{100}$ Vol. gesättigte Na-Acetatlg. und $\frac{12}{100}$ Vol. gesättigte HgCl_2 -Lsg. u. filtriert. Das Filtrat wird 5 Minuten lang gekocht u. wieder filtriert. Man versetzt darauf zur Ausfällung des überschüssigen HgCl_2 mit wenigen Tropfen konz. NH_3 und filtriert abermals. Das Filtrat ist alsdann frei von Kreatinin und kann zur Zuckerbestimmung verwendet werden. Bei zuckerreichem Harn kann man die durch Kreatinin bewirkte Reduktion vernachlässigen. — Zum Schluß gedenkt Vf. noch des Reduktionsvermögens der Salicylsäure gegen alk. Cu-Lsg. Man prüft in solchen Fällen mit Phenylhydrazin, schafft das Kreatinin nach obigem schnellen Verf. heraus und prüft das Filtrat mit FeCl_3 . Chlf. u. Chloral reduzieren ebenfalls alk. Cu-Lsg., sind aber indifferent gegen Pikrinsäure in alk. Lsg. Zur Zuckerprüfung mittels alk. Pikrinsäurelg. dient in England ein besonderer Apparat, Pikrosaccharometer genannt. (Lancet; Pharm. J. Transact. 54. 24—26. London. King's College.)

HEFELMANN.

Br. Bizzari, *Nachweis von Zucker im Harn*. Schafwollgewebe wird mit 10% Lsg. von Zinnchlorid getränkt u. bei mäßiger Temperatur getrocknet. Auf solchem Gewebe erzeugt zuckerhaltiger Harn beim Eintrocknen bei gelinder Wärme einen dunklen Fleck. (Gaz. del. Farmacista 94. Nr. 1; Pharm. Post. 27. 35; Viertelj. Fortschr. Chem. Nahrungsm. 9. 59.)

FROMM.

C. Killing, *Zur gewichtsanalytischen Bestimmung reduzierenden Zuckers mittels Fehling'scher Lösung*. Die genaue Bestimmung des Kupferoxyduls, das im Filtrierröhrchen durch Asbest filtriert und im Wasserstoffstrome getrocknet worden ist, ist davon abhängig, daß der angewandte Asbest durch die Behandlung mit der FEHLING'schen Lsg. oder bei der nachträglichen Auflösung des Kupferoxyduls durch Salpetersäure keinen Gewichtsverlust erleidet. Es ist aber jetzt nicht mehr möglich, langfaserigen, widerstandsfähigen Asbest zu erhalten. Des Vfs. Versuche mit kurzfasrigem und langfaserigem Asbest, sowie mit Glaswolle ergaben, daß dieselben auch nach vorheriger Extraktion mit Natronlauge und HNO_3 nach jeder Benutzung zur Filtration von Kupferoxydul einige Milligramme an Gewicht verloren. Langfaseriger Asbest ist etwas besser als kurzfasriger, erleidet aber auch Gewichtsverluste. Asbest wird stärker durch die HNO_3 , die zum Auflösen des Cu_2O dient, als durch die FEHLING'sche Lösung, Glaswolle nur durch die letztere, nicht durch HNO_3 angegriffen. — Da beim Glühen des durch Papier filtrierten Kupferoxyduls nur schwer das gesamte Kupfer in Kupferoxyd verwandelt wird, weil namentlich die größeren Cu_2O -Klumpchen der Oxydation Widerstand entgegensetzen, empfiehlt der Vf., für die Bestimmung des Kupferoxyduls dasselbe durch Papier zu filtrieren, das Filter samt Nd. bei 100° zu trocknen, den Nd. möglichst vollständig vom Filter in einen tarierten Tigel zu bringen und als Cu_2O zu wägen. Das Filter wird versucht, und die Asche wird besonders gewogen; von dem Gewicht derselben wird das Gewicht der reinen Filterasche, sowie das Gewicht des CuO abgezogen, welches aus den Kupferverbb. entsteht, die vom Papier zurückgehalten werden. Der Rest ist CuO , welches aus dem Cu_2O entstanden ist und auf Cu umgerechnet und dem aus dem Cu_2O berechneten zugesählt wird. Die Menge des von dem Filtrierpapier zurückgehaltenen CuO kann ein für allemal bestimmt werden, schwedische Filter von 4 cm Durchmesser hielten ca. 1 mg CuO bei der Filtration heißer FEHLING'scher Lsg., die von Cu_2O frei war, zurück. (Z. angew. Chem. 1894. 431—33. 15/7. Düsseldorf.)

BODLÄNDER.

Em. Deltour, *Chemische Analyse des Honigs*. Zur quantitativen Trennung von Dextrose, Lävulose und Saccharose verwirft Vf. das bekannte Inversionsverf. von SIEBEN und empfiehlt dasjenige von WIECHMANN (92. II. 135. 309). Ausführung für Honig. 1. Darst. der Lsg. Man wägt 10 g Honig ab, löst in W., klärt, füllt auf 100 ccm auf und filtriert. — 2. Polarisation (Polarimeter von SCHMIDT und HÄNSCH, Normalgewicht 26,048). Das Filtrat von 1 wird bei 20° im 10 mm-Rohr polarisiert; die Zahl für Na-Licht umgerechnet durch Multiplikation mit 0,346. — 3. Reduktionsvermögen vor der Inversion. 10 ccm Filtrat von 1 auf 150 ccm verd. Man pipettiert 24,4 ccm, versetzt mit 50 ccm FEHLING'scher Lsg., sd. 3 Min., setzt 100 ccm k. W. zu, filtriert etc. Man berechnet nach BAUMANN's Tabelle aus dem Cu Saccharose und multipliziert den erhaltenen Wert mit 1,0526. — 4. Reduktionsvermögen nach der Inversion. Zu 50 ccm 10%ig. Honiglsg. setzt man 4 ccm HCl (D. 1,2), erhitzt im Wasserbade 5 Min. auf 67°, läßt erkalten und füllt auf 100 ccm auf. 20 ccm dieser Lsg. werden mit Na₂CO₃ neutralisiert, auf 150 ccm aufgefüllt u. 24,4 ccm mit 50 ccm FEHLING'scher Lsg. wie unter 3 behandelt. Aus dem Cu berechnet man nach BAUMANN's Tabelle Saccharose, zieht die unter 3 dem direkt reduzierenden Zucker entsprechende Saccharose ab und stellt die Differenz als Saccharose in Rechnung. Die Berechnung von Dextrose und Lävulose aus den Daten von 2, 3 und 4 geschieht nach WIECHMANN (l. c.). (Forts. folgt.) (Rev. intern. falsific. 7. 182—83.)

HEFELMANN.

Sigmund Neumann, *Zur Kontrolle der Requisiten für die Polarisation des Rohrzuckers*. Vf. will keine absoluten Maße benutzen, sondern nur relative. 1. Kontrolle der Gewichte, wie üblich. — 2. Kontrolle der Polarisationsröhren. Hier fordert Vf. nur, daß dieselben für einen Apparat vollständig gleich lang sind. Die Prüfung geschieht durch Polarisation einer Lsg. von 250 g Zucker in 1 l W.; bei 100-teiligen Apparaten darf die Differenz zwischen den Röhren höchstens 0,1 Teilstriche betragen. — 3. Kontrolle der Meßkolben. Kann sowohl durch die Wage wie durch den Polarisationsapparat geschehen. — 4. Einstellung des Normalgewichtes für die Polarisation. Es sind nur solche Gewichtsstücke zu verwenden, deren Gewicht leicht abzuändern ist. Diese Gewichte sind mit abschraubbarem Stiel versehen, der in eine Vertiefung greift, die beliebig belastet oder entlastet werden kann. Zur Einstellung des Normalgewichtes dient 100%ige Saccharose, die nach LANDOLT's Verf. hergestellt worden ist. — Als Grundlage für internationale Vereinbarungen der Zuckeranalytiker stellt Vf. folgende Thesen auf: 1. Es können nur solche Polarisationsapparate Anwendung finden, welche auf ein Tausendstel der abzuwägenden Zuckermenge für den Beobachter empfindlich sind, d. h. bei 100-teiligen Polarisationsapparaten darf die Differenz zweier Ablesungen nicht größer als $\frac{1}{10}$ Teilstrich sein. — 2. Zur Kontrolle der Skala eines Apparates und des Normalgewichtes darf nur absolut reine Saccharose verwendet werden (nach LANDOLT's Verf. gereinigte u. getrocknete Saccharose). — 3. Zur Polarisation soll nicht weniger als 30 g Probesubstanz abgewogen, und diese darf in höchstens 250 ccm Wasser gelöst werden. — 4. Zur Klärung einer direkten Zuckerlsg. sind nur solche Stoffe anwendbar, welche die Polarisationsgröße der Lsg. nicht beeinflussen. — Bindende Beschlüsse über vorliegende Fragen werden abgelehnt; die Angelegenheit soll vielmehr dem Kongress für angewandte Chemie in Brüssel vorgelegt werden. STROHMEYER benutzt zur Kontrolle des Polarisationsapparates amtlich geprüfte Quarzplatten, HERZFELD desgleichen. Die deutsche Physik. Reichsanstalt giebt amtlich mit reiner Raffinade geprüfte Quarzplatten ab. HERZFELD empfiehlt zur Einstellung des Polarisationsapparates eine reine, invertzuckerfreie Raffinade aus einer Raffinerie, die keinen Melassezucker verarbeitet, reinste Saccharose sei nicht nötig. Auf Antrag NEVOLL's erachtet man Quarzplatten mit richtigem Index für ausreichend. (Österr.-ung. Z. Zucker-Ind. u. Landw. 1894. Nr. 3. [11/6.]* Graz; Sep. Budapest. Lab. Vfs.)

HEFELMANN.

M. Nevole, *Bestimmung der Alkalinität in Rohzuckern*. Vf. empfiehlt ein von POUPÉ ausgearbeitetes Verf., bei dem Lackmus als Indikator dient. Zur Darst. einer empfindlichen Lackmustinktur wird ein Teil konz. Lackmuslg. in W. gegossen und so lange herumgeschwenkt, bis die Einw. der CO_2 zu Ende ist. Die Lsg. wird dann rot sein. Nun setzt man so lange $\frac{1}{10}$ -Normallauge zu, bis ein bleibender violetter Ton eintritt, das Zeichen für eine völlige Neutralität des Indikators. Bei Melasse bringt man in ein breiteres Probierrohr, und zwar in den oberen Teil desselben, eine Probe Melasse u. läßt eine Lackmuslg. darüber laufen. Unter Vergleich mit reiner Lackmuslg. beobachtet man nun sofort, ob eine Farbenänderung eingetreten ist. Bei verd. Melassen oder Osmosewässern verdickt man die Versuchsprobe mit Gips; bei Rohzuckern schüttet man eine gewisse Menge in das Probierrohr, übergießt mit dem Indikator u. beobachtet sofort. — F. SACHS verwendet als Indikator Rosolsäure und verfährt wie folgt: In 10 ccm Füllmasselsg. (26,05 g in 100 ccm) setzt man erst viel W. u. dann $\frac{1}{10}$ ccm Normallauge, rührt um, fügt einige Tropfen Rosolsäure hinzu und filtriert mit Normalsäure bis zur Neutralität. Vom Resultat wird $\frac{1}{10}$ ccm Normalsäure abgezogen. — JESSEK erwähnt eine weitere, erheblich umständlichere Methode. Es wird beschlossen, bei Bestimmung der Reaktion von Melassen, Sirupen, Osmosewässern und Rohzucker Lackmus zu verwenden. (Österr.-ung. Z. Zucker-Ind. u. Landw. 1894. Nr. 3. [11/6.]* Graz; Sep.)

HEFELMANN.

E. Salkowski, *Über die Bestimmung der Harnsäure und der Xanthinkörper im Harn*. CAMERER unterscheidet eine a- und b-Harnsäure; a-Harnsäure nennt er die aus dem N-Gehalt des Ag-Nd. (nach LUDWIG) berechnete Menge Harnsäure; b-Harnsäure, die nach dem LUDWIG'schen Verf. bestimmte Harnsäure. Die a-Harnsäure ergab sich stets erheblich höher als die b-Harnsäure; die Differenz bezieht CAMERER auf die im Harn enthaltenen, durch ammoniakal. Ag-Lsg. fällbaren Xanthinkörper. Letztere betragen nach CAMERER im Mittel 10,9% der Harnsäure, d. h. 0,08—0,1 g pro Tag, während man sie bisher nur auf 0,02—0,03 g schätzte. Zur Trennung der Xanthinbasen von der Harnsäure wendete Vf. ein von ihm bereits vor 24 Jahren beschriebenes Verf. an. Der aus 500—1000 ccm Harn erhaltene, nach Fällung mit Mg-Mixtur erhaltene Ag-Nd. wurde nach dem Auswaschen ohne HCl-Zusatz durch H_2S zers., das Filtrat zur Trockne gebracht und den Rückstand mit 2—3% ig. H_2SO_4 extrahiert, welche Xanthinbasen l., Harnsäure ungel. zurückläßt. Nach 24 Stunden wurde filtriert. Die Schwefelsäure wurde zur Zers. etwa noch vorhandener Harnsäure direkt mit HNO_3 versetzt und zum Sd. erhitzt; alsdann wurde mit NH_3 alkalisiert und aufs neue mit Ag-Lsg. gefällt etc. Der Ag-Gehalt des Nd. wurde nach dem Versaschen mit NH_4SCN titrimetrisch bestimmt. Je nach der Menge der zugesetzten HNO_3 schwankte der ermittelte Gehalt an Xanthinkörpern erheblich. Der HNO_3 -Zusatz wurde deshalb ganz unterlassen. Nunmehr betrug der Gehalt der Xanthinbasen 8—10% vom Gew. der Harnsäure. Diese Xanthine gehören nicht zu der Klasse der genauer bekannten Xanthinkörper, sondern scheiubar zu den hypoxanthin-ähnlichen Xanthinkörpern, die Vf. früher beschrieben hat. (Centr.-Bl. f. med. Wiss. 1894. 514—15. Berlin. Chem. Lab. d. pathol. Inst.)

HEFELMANN.

O. Rösler, *Über eine volumetrische Eiweißbestimmung im Harn*. Annähernde u. vergleichbare Resultate soll folgendes Verf. liefern: In ein Probierglas giebt man 5 ccm verd. Essigsäure u. fügt 2—3 Tropfen Ferrocyankaliumlg. (1:10) zu. Mittels Trichters schichtet man darüber durch vorsichtiges Filtrieren den zu unters. eiweißhaltigen Harn. Die Höhe der entstehenden Eiweißzone wird mittels Zirkels für den gleichen Harn in der gleichen Zeit (nach 10—30 Minuten) abgenommen u. auf eine gerade Linie aufgetragen. (Centralbl. f. d. Krankh. d. Harn- u. Sexualorgane 5. 6; Apoth.-Ztg. 9 563. Baden-Baden.)

HEFELMANN.

Wm. Chattaway, T. H. Pearmain und C. G. Moor, Über Valenta's Essigsäureprobe. Der Trübungspunkt bei der VALENTA'schen Essigsäureprobe hat den Vff. bei der Unters. von Butterfett und Ölen vorzügliche Dienste geleistet, wenn folgende Punkte berücksichtigt wurden: 1. Konz. des Eisessigs; 2. Ggw. von Wasser; 3. Temperatur, auf welche das Fett vorher erhitzt wurde; 4. Verf. des Röhrens und Beobachtens des Trübungspunktes. Vff. verwendeten Eisessig mit 99,5% Essigsäure, filtrierten die geschmolzenen Fette durch ein absolut trockenes, dichtes Filter, erhitzen die Fette niemals vorher über 100° u. rührten das Gemisch gleicher Volume Fett und Eisessig mit dem Thermometer im Probierglas so lange um, bis alles Fett gelöst war, entfernten darauf den Brenner und notierten den Trübungspunkt. Ausführung: In ein dickwandiges, 4 Zoll langes und 1/2 Zoll weites Probierrohr wägt man 2,75 g Fett ein und läßt 3,0 ccm Eisessig zu. Alsdann verschließt man das Rohr durch einen wohleingeschliffenen Glasstopfen und setzt dasselbe in ein Becherglas mit warmem W. ein, das so weit erwärmt wird, bis die Mischung ganz klar ist. Alsdann entfernt man den Brenner, setzt das Thermometer mittels Kautschukringes in das Rohr ein und notiert den Trübungspunkt. Der grösste Fehler beträgt 0,25°.

1. Mischbutter.

Angewendet.				Berechnet aus dem Trübungspunkt.			
10% Butter + 90% Margarine				8,6% Butter + 91,4% Margarine			
20 „	„	80 „	„	20,7 „	„	79,3 „	„
30 „	„	70 „	„	31,0 „	„	69,0 „	„
40 „	„	60 „	„	41,3 „	„	58,7 „	„
70 „	„	30 „	„	70,7 „	„	29,3 „	„
90 „	„	10 „	„	93,1 „	„	6,9 „	„

Eisessigtrübungsprobe.

	Grade Cels.		Grade Cels.		Grade Cels.
Butterfett (24 Proben).		Olivöl Lucca .	90,0	Leinsaatöl . . .	46—52,0
Maximum . . .	39,0	„	89,0	Japan. Fischöl .	47,5
Minimum . . .	29,0	„	86,0	Heringsöl „ . .	19,0
Mittel.	36,0	„	85,0	Nigeröl	90,0
		„	90,0	Sonnenblumenöl .	68,5
Margarine (5 Proben).		„	83,0	Schmalzöl	59—62,5
Maximum . . .	97,0	„	85,0	Jamba	75—76,0
Minimum . . .	94,0	Mandelöl (72) .	82—87,0	Rindstearin . . .	>100,0
Mittel	95,5	Baumwollsamöl .	71—89,0	Schmalzstearin . .	>100,0
Olivöl Bari . .	91,0	Deutsches Rüböl .	83	Castorl nicht. . .	> 18,0
„ Smyrna . .	91,0	Rüböl	63—78,0	Wollfettöl ein } .	> 18,0
		Pfirsichkernöl .	82,0	nicht	
		Erdnußöl	72—73,5		

(Analyst 19. 147—59.)

HEFELMANN.

E. W. T. Jones, Trübungstemperatur von Ölen u. Fetten mit Eisessig. VALENTA schreibt eine Essigsäure von D. 1,0562 vor, welche einem Essigsäuregehalt von 99,7% entspricht. Ein Unterschied von 0,2% im Essigsäuregehalt giebt schon einen um 5° abweichenden Trübungspunkt. Butterfett gab mit 98% ig. Eisessig den Trübungspunkt 48°, nach Zusatz von 1% W. zum Eisessig 79°, nach Zusatz von 2% W. >100° und nach Zusatz von 0,2% W. 55°. Vf. empfiehlt die stärkste Essigsäure zu verwenden u. genau gleiche Voll. Eisessig u. Fett anzuwenden. Zum Abmessen dienen Pipetten von 3,0 ccm Inhalt bei 15,5°. Öle und Fette werden bei 50° abgemessen. Nach diesem Verf. gab ein typisches Butterfett 50,0° Trübungspunkt. Naturbutterfett

zeigt 40—70°, in der Regel 52—65°, Margarine 95—106°, in der Regel 100—102°. Eine Mischung von 80% Butterfett von 40° Trübungspunkt und 20% Margarine von 95° Trübungspunkt ergab 52° statt berechnet 51° Trübungspunkt. — Rüböl ergab 101°, Sesamöl 77°, Leinsaatöl 53—57°, Schmalzöl 96°, Cottonöl 76°, Olivenöl 89°, Erdnussöl 61—88°. — Aus allen Verss. Vfs. geht hervor, daß das Verf. nur unter Vergleichung mit einem typischen Fett u. unter Einhaltung genau bestimmter Bedingungen entscheidende Resultate ergibt. (The Analyst 19. 151—52.) HEFELMANN.

Josef Zehenter, *Über Fettbestimmung in der Milch mittels Zentrifugalkraft mit besonderer Berücksichtigung der Methoden von Babcock und Gerber*. In dankenswerter Weise stellt Vf. in monographischer Darst. die geschichtliche Entwicklung der Schleuderverff. zur Milchfettbestimmung dar und knüpft daran eigene Versuche über die Genauigkeit der Methoden von BABCOCK (90. II. 723) und von GERBER (93. II. 665) unter steter Vergleichung mit der gewichtsanalytischen Bestimmung des Milchfettes im SOXHLET-Extraktor. — Die Schleuderverff. zur Milchfettbestimmung sind aus den Schleuderverff. zur Rahmbestimmung in der Milch hervorgegangen, die ihrerseits wiederum an die technischen Verff. zur Rahmabscheidung in den Molkereien anknüpfen. Die ersten technischen Verss. rühren von FUCHS, FESCA und PRANDTL her, für die analytische Rahmbestimmung verwendeten zuerst die Zentrifugalkraft: FUCHS, MOSER und LEFELDT. Letzterer legte besonderes Gewicht auf die Form der Gefäße, sowie auf die genaue Einhaltung bestimmter Versuchsbedingungen. LEFELDT's App. folgten FJORD's Kontrollapparat und DE LAVAL's Separatorkremometer. Im allgemeinen waren die Ergebnisse mit diesen Apparaten unbefriedigend. Ein wesentlicher Fortschritt trat erst ein, als man sich mittels Zentrifugalkraft bestrebt, nach Lag. des Nichtfettes der Milch allein das Milchfett abzuschcheiden und zu messen. Dieses Prinzip verfolgte zuerst der Laktokrit von DE LAVAL, ferner die Verff. von BABCOCK, GERBER, LEFFMANN und BEAM (92. I. 967), A. H. STOCKES u. W. THÖRNER (92. II. 777).

BABCOCK's Methode. Bei 34 Verss. wurden gegenüber der Gewichtsanalyse in 3 Fällen Differenzen um $>0,1\%$, in 6 Fällen um $>0,05\%$, in den übrigen um $0,05\%$, u. $<0,05\%$ erhalten. 73,5% aller Bestimmungen entsprachen der Anforderung eines höchsten zulässigen Fehlers von $0,05\%$. Bequem ist bei BABCOCK's Verf., daß man die zu unters. Milch nach dem Einfüllen in die Kölbchen längere Zeit (wochenlang) stehen lassen kann vor Ausführung der Analyse; auch Zusatz von $K_2Cr_2O_7$, nach ALÉN, behufs Konservierung der Milch bringt keine wesentliche Änderung im Resultat hervor. Weniger empfehlenswert ist das Verf. für die Fettbestimmung im Rahm. Der Vorwurf GERBER's, daß der App. unsolid konstruiert sei, trifft für die neueren Instrumente nicht mehr zu. KRÜGER erhielt auch für Mager- u. Buttermilch, sowie für Rahm mit dem von der Firma AHLHORN in Hildesheim modifizierten App. sehr günstige Resultate.

GERBER's Acid.-Butyrometrie. Gegenüber der Gewichtsanalyse differierten die Ableungen bei 63% der Bestimmungen um $0,05\%$; die größte Abweichung betrug $-0,11\%$ für Vollmilch. Auch hier kann Vollmilch in den Butyrometern längere Zeit aufbewahrt werden, ohne daß das Resultat merklich geändert wird. Bei Magermilch betrug der Fehler $<0,1\%$, und zwar fiel das Ergebnis stets etwas zu niedrig aus. Kondensierte Milch ergab ebenfalls genaue Zahlen. Bei Rahm wurden nur zutreffende Resultate erhalten, wenn der Rahm eingewogen, nicht abgemessen wurde; immerhin betrugen die Differenzen $-0,2$ bis $+0,45\%$. — Im allgemeinen gelangt Vf. zu dem Schluß, daß BABCOCK's und GERBER's Verf. hinsichtlich der Genauigkeit der Resultate als gleichwertig zu erachten sind; auch betreffs der Schnelligkeit der Ausführung stehen beide Verff. auf gleicher Stufe. Die Kosten sind derzeit für BABCOCK's App. höher für eine gleiche Anzahl von Probekölbchen als bei GERBER,

der einzelne Vers. dagegen nur halb so teuer, da GERBER's Säuregemisch relativ viel kostet. GERBER will jedoch demnächst zeigen, daß das Säuregemisch auch durch technisch reine H_2SO_4 von D. 1,82—1,825 ersetzt werden kann, und will doppelt so große Butyrometer verwenden. (Programm d. k. k. Oberrealschule in Innsbruck f. 1893/94; Sep. v. V. f. VIII. 27. S. Innsbruck. WAGNER's Universitäts-Buchdruck.) HEFELM.

Frédéric Seiler u. Robert Heuss, *Über Butteruntersuchung*. Vf. bestimmten die REICHERT-MEISSL'sche Zahl zunächst nach dem MEISSL'schen Verf. u. erhielten bei genauer Einhaltung der Versuchsbedingungen übereinstimmende, bzw. erst in der zweiten Dezimale differierende Werte. Wie längst bekannt ist, wird bei den bisherigen Verf. zur Bestimmung der REICHERT-MEISSL'schen Zahl nicht die ganze Menge der flüchtigen Fettsäuren abdestilliert. Um zu sehen, wie groß der Rückhalt war, wurde der Destillationsrückstand so lange weiter mit Wasserdämpfen destilliert, bis 2 ccm des Destillats mit 1 Tropfen $\frac{1}{10}$ Normal-NaOH-Lsg. und 1—2 Tropfen Phenolphthalein noch rot blieb. Jedesmal wurden ca. 150—200 ccm weiter abdestilliert, die 3—7 ccm $\frac{1}{10}$ Normal-NaOH-Lsg. verbrauchten. (Ähnliche Versuche sind bereits wiederholt gemacht worden, u. a. auch von NILSON. D. Ref.) In dem Rückhalt an flüchtigen Fettsäuren erblicken Vf. den größten Fehler der REICHERT-MEISSL'schen Methode. Um die Destillationstemperatur konstant bei 100° zu erhalten, haben einige Chemiker direkt mit Wasserdämpfen destilliert. VIOLETTE (90. I. 676) erhielt wohl konstante Resultate bei diesem Verf., behauptete jedoch, daß trotzdem ein Minimalquantum von flüchtigen Fettsäuren noch an die nicht flüchtigen gebunden bleibe. Vf. behielten das Verseifungsverfahren von MEISSL, das in einer Porzellanschale ausgeführt wird, bei, destillierten jedoch, wie VIOLETTE, mit Wasserdämpfen bis zur Neutralreaktion der Destillate. Abdestilliert wurden 400—500 ccm. Die Temperatur blieb konstant 100°, die Resultate für dieselbe Butter waren ebenfalls konstant, und es wurden sämtliche flüchtigen Fettsäuren erhalten, ohne daß Spuren bei den nicht flüchtigen Fettsäuren verblieben. — Zur Unters. gelangten 67 notorisch reine Butterproben bekannter Provenienz.

Durchschnittszahlen.

	Wasser	Fett	Asche	Casein + Milchzucker	REICHERT- MEISSL'sche Zahl	Weiteres Destillat	Total	Mit Wasser- dämpfen
Lausanne (18 Proben) . .	12,49	86,21	0,086	1,21	29,35	3,10	32,45	33,66
Mezières (7 Proben) . .	13,01	85,41	0,107	1,33	28,57	3,65	32,22	33,28
Lausanne (3 Proben) . .	13,11	85,87	0,099	0,91	27,97	2,41	30,38	31,66
Bulle (6 Proben) . . .	12,70	84,66	0,097	0,97	28,18	4,74	32,92	34,27
Samaden (3 Proben) . .	13,63	85,46	0,126	0,48	29,04	3,33	32,87	35,25
Vals (4 Proben) . . .	13,72	85,62	0,125	0,53	27,30	3,32	30,62	31,52
Hinterrhein (10 Proben) .	14,30	84,91	0,125	0,69	27,71	3,80	32,51	33,56
Cästris (4 Proben) . . .	13,39	86,98	0,108	0,51	31,13	5,02	36,15	36,60
St. Antonien (3 Proben) .	13,30	85,88	0,112	0,68	29,18	4,80	33,98	35,36
Nufenen (4 Proben) . .	14,21	84,84	0,123	0,81	27,34	3,02	30,36	31,55
Verschiedener Herkunft (5 Proben) }	13,65	84,76	0,109	1,47	29,85	3,91	33,76	35,32
Mittel	13,41	85,41	0,11	0,9	28,78	3,78	32,56	33,81

Die Berechnung der Maximal- und Minimalzahlen aus den Versuchsreihen ergibt folgendes:

	Maximum	Minimum
Wasser	15,64 %	11,24%
Fett	88,25 „	82,93 „
Asche	0,167 „	0,06 „
REICHERT-MEISSL'sche Zahl	32,78 „	23,18 „
REICHERT-MEISSL'sche Zahl bei Wasserdampfdestillation	38,00 „	30,20 „

Bei reiner Naturbutter sank die REICHERT-MEISSL'sche Zahl nie unter 26,0 herab, bei Wasserdampfdestillation nie unter 30. Die Unters. selbst hergestellter Gemische von Naturbutter mit Schweinefett (solche mit Margarine sind noch im Gange) ergab folgende Resultate:

	D. nach AMBÜHL	REICHERT-MEISSL'sche Zahl	Weiteres Destillat	REICHERT-MEISSL'sche Zahl mit Wasserdampfdest.
Gemisch verschiedener Buttersorten	68°	28,38	5,00	34,5
Reines Schweinefett	60°	1,74	0,15	0,9
90% Butter 10% Fett	67,5°	24,55	3,80	30,12
80 „ „ 20 „ „	66,3°	21,78	4,30	28,00
70 „ „ 30 „ „	65,6°	21,56	2,70	24,50
60 „ „ 40 „ „	64,9°	17,38	2,70	21,50
50 „ „ 50 „ „	64,4°	13,86	3,10	17,50

Offenbar zeigen die Zahlen für die flüchtigen Fettsäuren nach dem Verf. Vf. größere u. regelmäßigere Unterschiede, als nach dem alten REICHERT-MEISSL'schen Verf. (Eine wesentliche Verbesserung des anscheinend sehr brauchbaren Verfahrens der Vf. würde es bedeuten, wenn die Verseifung nicht in offener Schale nach MEISSL, sondern am Rückflusfkühler nach WOLLNY oder im Kälbchen nach NILSON und SENDTNER vorgenommen würde, auch mit einer mehr konz. alkoh. KOH-Lsg. Unter diesen Umständen würde der Verlust durch Esterbildung herabgedrückt und auch der durch CO₂-Anziehung eintretende Fehler vermindert werden. D. Ref.) (Schweiz. Wechschr. Pharm. 32. 285—89. 297—98. Lausanne. Kantons-Lab.) HEFELMANN.

M. Kühn, Versuche über Konservierung der Milch für analytische Zwecke. Als Konservierungsmittel wurden früher versucht: Borax, Borsäure, Salicylsäure u. Fluoralkalien. Teils erschwerten diese Mittel die Analyse der Milch mehr oder weniger, teils wirkten sie ungenügend, jedenfalls aber nur auf wenige Tage befriedigend. Allein brauchbar ist ALÉN's Verf. der Konservierung mittels K₂Cr₂O₇. Dieser Zusatz, 1 g pro Liter genügt, konserviert die Milch 4—6, sogar 7 Wochen lang. Soll die Milch nur für den Transport nach einer Untersuchungsstelle konserviert werden, so sind 0,2—0,3 g pro Liter scheinbar ausreichend. Das Verf., sowie die Anwendung von I. Hg-Salzen ist durch Patent geschützt worden. Die Urteile über ALÉN's Verf. sind nicht durchaus günstige. Am meisten wird über schwere Abscheidung der Ä.-Fettlag. bei SOXHLET's aräometrischem Verf. geklagt. Um diesen Übelstand unschädlich zu machen, namentlich bei saurer Milch, drückt Vf. die Ätherfettlösung durch hydraulischen Druck in das Aräometerrohr empor. Die Fettlösung wird zuerst durch das zuffießende W. in den Hals der Schüttelflasche gehoben und dann von der Oberfläche aus in das Aräometerrohr gedrückt. Sind die Fettlagg. recht trübe, so führt Vf. in das untere Ende des rechtwinkelig gebogenen kurzen Glas-

röhrchens ein 10—20 mm langes Wattebüschchen mäÙig fest ein, durch das die Fettlag. hinreichend geklärt wird.

Die Verss. über ALÉN's Milchkonservierungsverf. bezweckten, folgende Fragen zu beantworten: 1. Welche Veränderung bewirkt ein Zusatz von $K_2Cr_2O_7$ zur Milch betr. D. — 2. In welcher Weise können die Resultate a. bei frischer oder nur einige Tage alter Milch, b. bei mehrere Wochen unter recht ungünstigen Bedingungen (hoher Temperatur) aufbewahrter Milch und c. bei wochenlang kühl stehender Milch durch $K_2Cr_2O_7$ beeinflusst werden? — 10%ige $K_2Cr_2O_7$ -Lsg. zeigt D.¹⁶ 1,068. Zusatz von 1 ccm zu 100 ccm Milch erhöht D. um ca. 0,4 Grad, Zusatz von 1 g $K_2Cr_2O_7$ zu 1 l Milch erhöht D. um 0,8—0,9 Grad. Bei frischer oder nur einige Tage alter Milch wurden die Resultate der Fettbestimmung nach SOXHLET (aréometr. Verf.) u. nach den Verff. von DE LAVAL (Laktokrit), THÖRNER, RÖSE, GOTTLIEB u. SCHMIDT nicht wesentlich geändert. Unter normalen Aufbewahrungsbedingungen, also bei kühler Temperatur, waren die Resultate auch bei längerer Aufbewahrung günstige; wird hingegen derartig konservierte Milch länger höheren Temperaturen ausgesetzt, die in der Praxis übrigens nicht in Frage kommen, so sind die Ergebnisse der Fettbestimmung zweifelhaft. Behufs gründlicher Vermischung des bei der Konservierung der Milch abgeschiedenen Rahmes ist es ratsam, die Milch mehrmals durch ein fein gelochtes Sieb zu gieÙen und alle zurückbleibenden Klümpchen zu zerdrücken. — Die Arbeit ist durch umfassendes Analysenmaterial belegt und enthält eine Reihe wertvoller Winke für die Analysenpraxis in Molkereien. (Der Landwirt 30. 239. 245. 251. 258. Sep. v. Vf. Proskau. Milchwirtschaftl. Inst.) HEFELMANN.

Allerton S. Cushman, *Der Nachweis und die Bestimmung des Strychnins im Leichnam*. Es sollte bei dem Nachweise von Strychninvergiftung darauf geachtet werden, auch eine quantitative Bestimmung des Strychnins durchzuführen. Sowohl für die qualitative als für die quantitative Strychninbestimmung erweist sich die übliche Behandlung des alkoh. Extraktes mit Chlf. als ungeeignet, weil das Chlf. neben dem Strychnin große Mengen fettiger Substanz löst, und weil bei der Trennung des Strychnins von dieser M. durch Behandlung mit konz. H_2SO_4 bei 100° viel Strychnin zerstört wird. Der Vf. zieht es vor, den alkoh. Extrakt mit W. aufzunehmen, das durch einige Tropfen Essigsäure angesäuert ist, und dann wiederholt — oft ist zwölfmalige Extraktion nötig — mit Essigäther im Scheidetrichter auszuschütteln, bis der Essigäther nichts mehr aufnimmt. Die durch Essigäther erschöpfte wss. Lsg. wird mit Natriumcarbonatlsg. schwach alkalisch gemacht und mit Essigäther ausgeschüttelt, wobei das Strychnin in Lsg. geht und nach der Verdunstung des Essigäthers ziemlich rein zurückbleibt. Zur Reinigung nimmt man den Rückstand in W., das mit Essigsäure schwach angesäuert ist, auf, schüttelt mit einem Gemisch von Ä. und Chlf., läÙt die Mischung abfließen, macht die wss. Lsg. ammoniakalisch und schüttelt zweimal mit dem Gemisch aus Ä. und Chlf. aus, nach deren Verdunstung das Strychnin rein zurückbleibt. — Es gelang, aus Leichenteilen 86,2, resp. 87,8 % des zugesetzten Strychnins wiederzugewinnen. (Transactions of the Academy of Science of St. Louis 6. Nr. 17; Chem. News 70. 28—30. 20/7.) BODLÄNDER.

P. Kulisch, *Untersuchungen über den Glyceringehalt der Weine. I. Studien über die Bestimmung des Glyceringehaltes der Weine*. Durch ausgedehnte und eingehende Unterss. kommt Vf. zu dem Schlufs, daß die von NEUBAUER und BORGMANN verbesserte Methode von BEICHARDT, neuerdings häufig in der von BARTH gegebenen Form benutzt, für wissenschaftliche Unterss. fast gar keinen Wert, für praktische Zwecke eine untergeordnete Bedeutung besitzt. (Forschungsberichte über Lebensmittel 1. 280—88. 30/6. Geisenheim. Chem. Versuchsstation der Lehranstalt f. Obst- u. Weinbau.) FROMM.

Louis Delaye, *Vollständige Analyse des Weines*. Lediglich eine Zusammenstellung der in Frankreich und Deutschland üblichen Verff., die nichts neues bietet. (Forts. folgt.) (Rev. intern. falsific. 7. 178—82.) **HEFELMANN.**

Sanglé Ferrière, *Nachweis des Abrastols in Weinen*. Abrastol zeigt die nämliche Zus. wie Asaprol und wird zur Konservierung von Wein empfohlen. Es liefert noch in 0,02%ig. wss. Lsg. mit FeCl_3 eine schön blaue Färbung, die jedoch selbst in schwach gefärbten Weinen vollständig verdeckt wird. Abrastol wird von Tierkohle absorbiert und ist unl. in organischen Solvenzien, wie Bzn., Ä. etc. Erhitzt man Asaprol (Abrastol) mit verd. H_2SO_4 , so erhält man CaSO_4 , H_2SO_4 und β -Naphтол, das man leicht wie folgt charakterisieren kann: 200 ccm werden unter Zusatz von 8 ccm HCl 1 Stde. am Rückflusskühler oder 3 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt, oder man sd. $\frac{1}{2}$ Stde. den entgeisteten Wein über freier Flamme mit HCl . Nach vollendeter Verseifung des Asaprols zieht man den Wein mit 50 ccm Bzn. aus, wäscht das Extrakt und verdunstet es bei möglichst niedriger Temperatur. Der Rückstand wird mit 10 ccm Chloroform aufgenommen, die Chlf.-Lsg. im Probierrohr mit einem Stückchen KOH versetzt und 2 Min. lang zum Sd. erhitzt. Es tritt Berlinerblaufärbung ein, die schnell in Grün und Gelb übergeht. Bei Spuren von β -Naphтол ist das Chlf. grünlich gefärbt, und nur das KOH -Stückchen erscheint blau. Da die Verseifung des Asaprols erst bei andauerndem Sd. mit HCl eintritt, wird die SO_3 -Bestimmung nicht gestört. (Rev. intern. falsific. 7. 185.) **HEFELMANN.**

A. Hilger und A. Eminger, *Die quantitative Bestimmung des Theobromins im Kakaosamen und dessen Präparaten*. 10 g des pulverisierten Präparates werden mit 150 g PAe. 12 Stunden bei Zimmertemperatur digeriert. Der PAe. wird getrennt, der Rückstand getrocknet und 5 g desselben mit 3—4% H_2SO_4 am Rückflusskühler $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ Stunde bis zur Bildung des Kakaorotes gekocht. Das Produkt wird mit Bariumhydroxyd genau neutralisiert und mit reinem Quarzsand in einer Schale zur Trockne gebracht. Der Rückstand wird im SOXHLET'schen Apparat mit 100 g Chlf. extrahiert, das Chlf. verdunstet und der Rückstand mit Tetrachlorkohlenstoff bei gewöhnlicher Temperatur extrahiert. Unter diesen Bedingungen bleibt das Theobromin zurück und kann durch Aufnehmen in W. u. Verdunsten desselben quantitativ bestimmt werden. In die Tetrachlorkohlenstofflsg. gehen Fett und Coffein, welche im Verdunstungsrückstand durch W. getrennt werden können. (Forschungsber. über Lebensm. 1. 292. München. Pharmaz. Inst.-Lab. f. angew. Ch. d. Univ.) **FROMM.**

F. W. Küster, *Zur jodometrischen Bestimmung von β -Naphтол*. Vf. prüfte das Verfahren von J. MESSINGER und G. VORTMANN, β -Naphтол in alkal. Lsg. durch J volumetrisch zu bestimmen (Ber. 23. 2754). Er fand stets bedeutend mehr β -Naphтол, als angewendet worden war. Der Wirkungswert von J gegen β -Naphтол ist veränderlich von den Konzentrationsverhältnissen abhängig. Daß MESSINGER u. VORTMANN stets 3 At. J auf 1 Mol. β -Naphтол verbrauchten, war Zufall. Bei den von ihnen angewandten Konzentrationen erhält man in der That stets zutreffende Resultate. Zur Bestimmung von 0,001—0,05%ig. β -Naphтол-lsg. arbeitete Vf. mehrere Versuchsreihen aus, stellte die Resultate graphisch dar u. gelangte von der ausgeglichenen Kurve zu einer Interpolationstabelle, welche direkt den Minderverbrauch an $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ in Beziehung setzt zu dem gefundenen β -Naphтол bei 100 ccm Naphтол-lsg., 0,6 ccm 3,6 Normal- NaOH -Lsg. und 25 ccm $\frac{1}{10}$ Normal-J-Lsg. — Die Resultate der jodometrischen Bestimmung fallen schärfer aus, wenn man das Filtrieren nach dem Ansäuern vor dem Zurüchmessen des J unterläßt. Der Wirkungswert des J gegen β -Naphтол ist aber nicht nur von der relativen Konzentration des letzteren abhängig, sondern auch von der Menge des angewandten J u. besonders auch von der Menge und Konzentration der NaOH -Lsg. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 1905—9. 23/7. [4/7.] Marburg. Chem. Inst. Univ.) **HEFELMANN.**

L. Delaye, Nachweis von Kaffeeälschung. Man schüttet die verdächtige, feinst gemahlene Probe in eine mit W. gefüllte Flasche. Echter Kaffee schwimmt oben und färbt das W. nur ganz schwach an. Surrogate erteilen dem W. eine mehr oder weniger dunkle Farbe. Den etwa untersinkenden Teil sammelt man, erschöpft mit sd. W., filtriert, entfärbt mit Tierkohle und teilt das Filtrat in 2 Teile. Den einen Teil prüft man mit J auf Cerealienstärke, den anderen mit Fe^{III} -Salz. Dunkelblaufärbung zeigt Eichelkaffee an. Kaffeeegerbsäure färbt Fe^{III} -Salz nur schmutzig grün. Mineralische Zusätze werden ebenfalls untersinken in W. u. werden dann wie üblich untersucht. (Auf Feigen, Rüben, Cichorien etc. nimmt Vf. keine Rücksicht! Bei gerösteten Kaffeesurrogaten tritt bei der Jodprobe übrigens Rotfärbung, von Dextrin herrührend, und nicht Stärkereaktion ein. D. Ref.) (Rev. intern. falsific. 7. 183.)

HEFELMANN.

Benno Kohlmann, Polizeiliche Brotuntersuchungen. Vf. findet aus Unters. von 15 Broten verschiedener Provenienz folgende Mittelwerte: Auf die Rinde kommen 27,3%, auf die Krume 73,36% des Gewichtes, der Wassergehalt der Rinde beträgt 19,00%, der der Krume 46,58%, der des ganzen Brotes 39,23%, die Mineralbestandteile der Rinde 0,87%, die der Krume 0,502, die des ganzen Brotes 0,545%. Der Säuregehalt, auf Milchsäure berechnet, beträgt im Mittel 0,444%. Der Wassergehalt schwankt von 36,5–42,21%. Der niedrige Gehalt an Mineralbestandteilen erklärt sich daraus, daß die von Vf. untersuchten Brote ohne Kochsalzzusatz gebacken werden, während die Angaben von KÖNIG (Chemie der menschlichen Nahrungs- und Genussmittel) sich auf Brote beziehen, die mit Kochsalzzusatz gebacken sind. Der Säuregehalt der untersuchten Brote ist normal, da derselbe von 0,37% bis 0,5% schwankt. (Apoth.-Ztg. 9. 581. Leipzig. Lab. d. Bureau f. chem. etc. Unters.) FROMM.

F. W. Daw, Eine Methode zur schnellen Bestimmung der Zähigkeit von Schmierölen bei verschiedenen Temperaturen. Das von H. JOSHUA PHILLIPS konstruierte Fluidimeter besteht in einer Tafel mit doppeltem Boden, auf welcher sich Näpfe und Rinnen befinden. Der Raum zwischen den beiden Böden wird mit W. oder einer anderen Fl. gefüllt, die auf bestimmte Temperaturen erhitzt werden. Man bringt das vorgewärmte Öl in die Näpfe, giebt der Tafel eine Neigung von bestimmtem Winkel und notiert die Zeit, die verläuft, bis das Öl einen bestimmten Weg in den Rinnen zurückgelegt hat. (Chem. News 70. 42–43. 27/7.)

BODLÄNDER.

Patente.

W. Kleemann, Hannover, Darstellung einer wasserfreien Lösung von Wollfett in Benzin oder dergl. Zum Zweck der Extraktion des wasserfreien Wollfettes aus dem Fettschlamm wird dieser, verseift oder unverseift, der gleichzeitigen Behandlung und Einw. von Benzin und geringen Mengen (2–3%) konzentrierter Schwefelsäure unterworfen. Für den Fall, daß verseiftes Wollfett verarbeitet wird, muß die zugesetzte Schwefelsäure ausreichen, um die vorhandenen Seifen zu zersetzen. Man versetzt den Fettschlamm, z. B. nach dem Verseifen, mit Benzin, emulgiert die Masse durch ein Rührwerk u. setzt nun eine geringe Menge konz. Schwefelsäure zu. Hierauf wird das Rührwerk abgestellt, worauf die Trennung der Schichten sich rasch vollzieht. Nach dem Verdunsten der Benzinlg. erhält man das Wollfett direkt als Handelsware. (Patentbl. 15. 466. DRP. 47 646. 30/10. 92.)

J. Meyer, Frankfurt a. M., Zerlegung von Wollfett in seine Bestandteile. Eine Zerlegung des Wollfettes in seine verschiedenen Bestandteile unter gleichzeitiger Reinigung derselben gelingt durch Destillation des Wollfettes im Vakuum bei höchstens 100 mm Druck. Das Destillat enthält die freien Fettsäuren, Cholesterin und Iso-

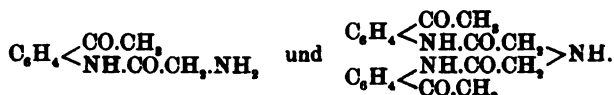
cholesterin in reiner Form; die Trennung dieser Verbb. erfolgt nach den bekannten Methoden, nach dem Abpressen der flüssigen von den festen Bestandteilen.

Die auf diesem Wege gewonnenen Produkte eignen sich zur Darst. von Kerzen, Seifen und Lanolin. (Patentbl. 15. 466. DRP. 74 882. 26/1. 93.)

C. Th. J. Vautin, London, *Darstellung von Aluminiumsulfid*. Metallisches Aluminium wird mit Bleisulfid zusammengeschmolzen, wobei ein Überschufs von Aluminium vorhanden sein muß, um das Produkt frei von Bleisulfid zu erhalten. Ist die Schmelze abgekühlt, so nimmt die tiefste Stelle im Gefäße der entstandene Bleiregulus ein; auf ihn folgt eine Schicht Aluminium, entsprechend dem angewandten Überschufs, u. die höchste Schicht bildet das Aluminiumsulfid. Da sich das metallische Aluminium weder mit dem Blei, noch mit dem Aluminiumsulfid legiert, lassen sich die einzelnen Schichten leicht trennen.

Aluminiumsulfid kann zur Reduktion von Aluminiumsalzen und Oxyden, zur Herstellung von Schwefelwasserstoff etc. Verwendung finden. (Patentbl. 15. 626. DRP. 75 825. 12/3. 93.)

A. Voswinkel, Berlin, *Darstellung von Glykokollderivaten der Amidoacetophenone*. Man läßt auf die drei isomeren Chlor- oder Bromacetamidoacetophenone bei gewöhnlicher oder entsprechend erhöhter Temperatur überschüssiges was. oder alkoh. Ammoniak einwirken. Es entstehen so Glykokolle u. Diglykokolle von der Formel z. B.:



Substituiert man das Ammoniak durch Dimethylamin, so erhält man Dimethylglykokoll: $\text{C}_6\text{H}_5\text{--}\left\langle \begin{array}{c} \text{CO.CH}_3 \\ \text{NH.CO.CH}_3, \text{N(CH}_3)_2 \end{array} \right\rangle$. Die Glykokollderivate der Amidoacetophenone sind in W. und A. ll., wohingegen die Diglykokolle und Dimethylglykokolle in W. swl. sind. Die Salze der Glykokollderivate der verschiedenen Amidoacetophenone sollen therapeutische Verwendung finden, da denselben eine ausgezeichnete hypnotische Wirkung zu eigen ist. (Patentbl. 15. 627. DRP. 75 915. 16/2. 93.)

L. Knorr u. R. Pschorr, Jena, *Darstellung des 1-Phenyl-2,3-Dimethyl-4-oxo-5-pyrazolons*. 4-Bromantipyrin oder die entsprechende Jodverbindung (I.):



wird mit kautistischen Alkalien bis zur Lsg. gekocht. Das durch Neutralisation der alkalischen Lsg. abgeschiedene 1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-oxo-5-pyrazolon (4-Oxyantipyrin) (II.) wird durch Krystallisation aus h. W. oder h. Toluol gereinigt; es soll zu medizinischen Zwecken Verwendung finden. (Patentbl. 15. 627. DRP. 75 975. 7/9. 93.)

L. W. Dupré, Leopoldshall bei Stafsurt, *Darstellung von Harnstoff*. Um das bei der Einw. von Ammoniumsulfat auf Kaliumcyanat in was. Lsg. entstehende Gemisch von Harnstoff und Kaliumsulfat zu trennen, wird das Kaliumsulfat entweder als solches oder nach Zufügung von Natriumsulfat (1 Mol. auf 3 Mol. des gebildeten Kaliumsulfats) als Kaliumnatriumsulfat durch Einleiten von Ammoniak zur Ausscheidung gebracht. (Patentbl. 15. 582. DRP. 75 819. 8/12. 93.)

über den Glyceringehalt der Weine 461. — Louis Delay, Vollständige Analyse des Weines 462. — Sanglé Ferrière, Nachweis des Abrastols in Weinen 462. — A. Hilger und A. Eminger, Die quantitative Bestimmung des Theobromins im Kakaosamen etc. 462. — F. W. Küster, Zur jodometrischen Bestimmung von β -Naphthol 462. — L. Delaye, Nachweis von Kaffeeälschung 463. — Benno Kohlmann, Poliseiliche Brotunters. 463. — F. W. Daw, Eine Methode zur schnellen Bestimmung der Zähigkeit von Schmierölen etc. 463. Patente 463.

Namenregister.

- | | | | |
|-----------------------|-------------------------|------------------------|-----------------------|
| Aubin, E. 402. | Ewan, T. 406. | Kohlmann, B. 463. | Pellizzari, G. 435. |
| Beyer, A. 435. | Fajans, A. 441. | Král, H. 448. | Philips, A. 437. |
| Baltzer, A. 445. | Faust, E. S. 440. | Kühn, M. 460. | Pigeon, L. 410. |
| Barral, E. 428. | Fedorow, E. v. 442. | Küster, F. W. 462. | Pollacci, E. 448. |
| Bel, A. Le 404. | Fenton, H. J. H. 416. | Kalisch, P. 461. | Pargotti, A. 438. |
| Biehoff, C. A. 412. | Ferrière, S. 462. | Kyll, T. 441. | Quirini 453. |
| Bizzari, R. 454. | Fleurent, E. 417. | Laehman, A. 418. | Ramsay, W. 407. |
| Boersma, P. A. 447. | Focke 453. | Laube, H. 443. | Reitgers, J. W. 442. |
| Brauns, R. 444. | Frankland, P. 403. | Levi, E. 420. | Rodger, T. W. 406. |
| Bredow 448. 449. | 404. | Lintner, C. J. 426. | Rösler, O. 456. |
| Brown, A. J. 441. | Gaglio, G. 452. | Löb, W. 406. | Rosengarten, G. D. |
| Carrara, G. 416. | Goldstein 442. | Ludwig, E. 453. | 431. |
| Causse, H. 416. | Gregor, J. M. 403. 404. | Lunge, G. 450. | Salkowski, E. 456. |
| Chancel, F. 417. | Grimbert, L. 441. | Lwoff, A. 450. | Schall, C. 401. |
| Chattaway, W. 457. | Guyot, A. 429. | Macdonald, J. 425. | Schimmel 440. |
| Ciamician, G. 428. | Haider, A. 439. | Marchwald, W. 438. | Schottländer, P. 409. |
| Cohn, G. 405. | Han, J. de 442. | Maull, C. 402. | Seiler, F. 459. |
| Combes, A. 419. | Hannay, J. B. 410. | Maumené 408. | Silber, P. 428. |
| Cushman, A. S. 461. | Haus, R. 459. | Meineke, C. 448. | Simon 404. |
| Cushman, B. S. 449. | Hilger, A. 462. | Meissner, F. 440. | Sjollem, B. 432. |
| Dannenberg, A. 446. | His, H. 439. | Mangin 452. | Stockmeier, H. 409. |
| Daw, F. W. 463. | Hüppe, F. 441. | Meyer, F. 452. | Stohmann 428. |
| Delaye, L. 462. 463. | Hussak, E. 444. | Meyerhoffer, W. 405. | Streintz, F. 403. |
| Deltour, E. 455. | Huyse, A. C. 442. | Minor, W. 412. | Strohmer, F. 449. |
| Dennis, L. M. 449. | Jäger, G. 406. | Möhlau, R. 429. | Tarugi, N. 437. |
| Desgrez 434. | Johnson, G. 453. | Moissan, H. 408. | Thiele, J. 418. |
| Dougal, M. D. 409. | Jones, E. W. T. 457. | Moor, C. G. 457. | Thomälen, H. 448. |
| Dzierzgowski, S. 428. | Jüptner, H. v. 449. | Müller, C. 448. | Thorpe, T. E. 406. |
| 439. | Kaehler, M. 401. | Neumann, S. 455. | 447. |
| Egeling, C. G. 447. | Killing, C. 454. | Nevole, M. 456. | Vaubel, W. 427. |
| Ehrenberg, A. 439. | Kippenberger, C. 451. | Öttinger, B. 431. 432. | Vedrodi, V. 452. |
| Eishera, A. 439. 440. | Kaeder 452. | Pearmain, T. H. 457. | Widman, O. 433. |
| Elbs, K. 407. | Knorr, L. 421. 422. | Pechmann, H. v. 418. | Zanetti, C. U. 420. |
| Eminger, A. 462. | 425. 430. 432. | Pelikan, A. 443. | Zehenter, J. 458. |

Aufnahme von Anzeigen
bei H. W. Voss
Annoncen-Expedition
für sämtliche Zeitungen
Deutschlands u. d. Auslandes.

Anzeigen.

Insertions-Gebühren
für die
60 mm breite Petitzeile
20 Pfennige.

Hamburg, Berlin, Breslau, Chemnitz, Köln a. Rh., Dresden, Frankfurt a. M., Leipzig, Magdeburg, Mannheim, München, Nürnberg, Prag, Stuttgart, Wien, Zürich, London.

Verlag von Leopold Voss in Hamburg, Hohe Bleichen 34.

Repetitorium der Chemie.

Mit besonderer Berücksichtigung der für die Medizin wichtigen Verbindungen,
sowie des

„Arzneibuches für das Deutsche Reich“

namentlich zum Gebrauche

für Mediziner und Pharmazeuten.

Bearbeitet von

Dr. Carl Arnold,

Professor der Chemie an der Königl. Thierärztlichen Hochschule zu Hannover.

Sechste, verbesserte und ergänzte Auflage. 1894. Preis gebunden M. 6.—.

Eine Fabrik, welche als Nebenprodukt aus Rüdersdorfer Kalksteinen

gebrannten Kalk

täglich 50 bis 60 Centner gewinnt, sucht für die Herbst- und Winterzeit Absatz hierin. — Offerten erbeten unter J. J. 6609 an Rudolf Mosse, Berlin S. W.

NB. Die Fabrik zahlt gern demjenigen eine [153]
 anständige Prämie, 
der ihr durch Nachweis zu laufendem Absatz verhilft.

Platinschmelze und Platinaffinerie

der Tentelew'schen chemischen Fabrik bei St. Petersburg. [140]

Chemisch reines Platin in Barren, Blech, Draht (hart oder weich), Tiegel, Schalen, Konzentrationsgefäße für Schwefelsäure und sonstige Geräte, auch nach Zeichnung.

Platinbruch wird in Zahlung genommen. — Adresse:

Tentelew'sche chemische Fabrik, St. Petersburg.

VON PONCET, GLASHÜTTEN WERKE,
Berlin S.O., Köpnickerstrasse 54.



Fabrik und Lager
aller
Gefäße und
Gerätschaften
für chem. pharmac.
Zwecke,

desgl. Schau- und
Verpackungsgefäße
für Chemikalien, Drogen,
Parfumerie etc.

Neu!
Neu Filtrirtrichter mit Innenrippen,
sehr praktisch. [99]

Preisverzeichnisse gratis und franko.

Japanlackfarbe,

peinture brillante du Japon,
schützt Holz und Metalle gegen atmo-
sphärische Einflüsse besser als Ölanstrich
oder Lacküberzug. [113]

Societät Molijn & Co., Rotterdam.

Bors. Kalk, Bors. Natronkalk.

Offerten erbeten sub J. F. 6462 an
Rudolf Mosse, Berlin S. W. [154]

Jute-Sackband,

4 fach bis 6 fach à 60 Pf. per Kilogr., 8 fach
bis 11 fach à 65 Pf. per Kilogr.

Sackcordel,

gute, starke Qualität à 75 Pf. per Kilogr.

Plombenschnur

zum Zubinden der Säcke, welche plom-
biert werden sollen, à 100 Pf. per Kilogr.

Näh-Bindfaden

zum Zunähen der Säcke à 110 Pf. per
Kilogr. liefern als Spezialität [138]

**Brüder Holtschmidt,
Braunschweig. 67.**

Verlag von Leopold Voss in Hamburg, Hohe Bleichen 34.

Handbuch der organischen Chemie.

Von

Dr. F. Beilstein,

Mitglied der Kaiserlichen Akademie der Wissenschaften zu St. Petersburg,
Professor der Chemie am Technologischen Institut daselbst.

Dritte Auflage.

Digitized by Google

In Lieferungen zum Preise von je M. 1.80. (Zuletzt erschien Lieferung 35.)

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie.

Redaktion: Professor Dr. Rudolf Arendt
in Leipzig-Gohlis, Sidonienstrasse 7, I.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Dr. G. BODLÄNDER in Clausthal i/H. — Dr. E. FROMM in Freiburg i. B. — Dr. HEFFELMANN in Dresden. — Prof. Dr. JANZEK in Agram. — Dr. RICH. JOS. MEYER in Berlin. — Dr. F. MUHLERT in Prag. — Prof. Dr. W. NERNST in Göttingen. — Prof. Dr. F. NIES in Hohenheim. — Prof. Dr. R. SACHSE in Leipzig. — Dr. A. SAUER in Heidelberg. — Dr. V. WACHTER in Nördlingen. — Dr. A. WIHTOL in St. Petersburg.

Verlag von LEOPOLD VOSS in HAMBURG, Hohe Bleichen 34.

LXV. Jahrgang (IV. Folge. VI. Jahrgang) Band II.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände.

Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben. Preis des Bandes 30 Mark.

Inhalt: Apparate. H. N. Warren, Eine verbesserte Form von Ozonapparaten 465. — G. Bodländer, Das Gasbaroskop 465.

Organische Chemie. Paul Fritsch, Chlorierung des Alkohols 467. — Paul Fritsch und Wilhelm Schumacher, Chlorierung des Äthers 468. — Paul Fritsch, Chlorierung des Acetons 468. — C. Favre, Kondensation des Formaldehyds mit Alkoholen der fetten Reihe 469. — L. Mangin, Pektinsubstanzen 469. — Et. Barral, Einwirkung von Phosphor-pentachlorid auf Tetrachlorchinon 469. — Locher, m-Phtaldicyanessigäther 470. — D. Vorländer, Die Einwirkung von Malonester auf Benzylidenacetone 470. — Paul Fritsch, Darstellung von Diphenylacetaldehyd etc. 471. — W. P. Buttenberg, Kondensation des Dichloracetals mit Benzol etc. 471. — W. Wiechell, Kondensation des Dichloracetals mit Anisol etc. 472. — O. Wallach u. H. Schrader, Zur Kenntnis der Terpene etc. 472. — O. Wallach u. F. E. Tuttle, Zur Charakteristik der Sesquiterpene 474. — Guerbet, Eine neue Säure, die Isocampholsäure 474. — G. Perrier, Metallorganische Verbb. des Borneols etc. mit Chloraluminium 475. — C. Graebe u. A. Sc. Rateau, Über Umwandlung von Fluoren in o-Aminodiphenyl 475. — C. Graebe, Über Methylakridone etc. 475. — Solly Kahn, Über 2-Methylakridon etc. 476. — Jacob Locher, Über 4-Methylakridon etc. 476. — Victor Kaufmann, Über 2,4-Dimethylakridon etc. 476. — A. Ladenburg, M. Mugdan u. O. Brsostovitz, Über Konstitution des Dimethylpiperidins etc. 477. — Leon Lilienfeld, Proteinähnliche Substanzen 478. — Ph. Barbier u. L. Bouveault, Pelargoniumöl 479.

Physiologische Chemie. A. Bach, Vorkommen von Wasserstoffsuperoxyd in grünen Pflanzen 480. — A. Etard, Das Vorkommen mehrerer bestimmter Chlorophylle in derselben Pflanzenart 480. — König, Über die Nährstoffaufnahme der Pflanzen 480. — Th. W. Engelmann, Die Sauerstoffausscheidung chromophyllhaltiger Zellen im Lichte etc. 481. — A. Hansen, Stoffbildung bei den Meeresalgen 481. — J. Reinke, Die Abhängigkeit des Ergrünsens von der Wellenlänge des Lichtes 481. — A. Amm, Die intramolekulare Atmung der Pflanzen 481. — J. P. Lötzy, Die Aufnahme freien Stickstoffs durch den Senf 482. — Em. Bourquelot, Vorkommen etc. der Trehalose im *Lactarius piperatus* Scop 482; Zeitpunkt des Auftretens der Trehalose in den Pilzen 482. — Klien, Wirkungsweise verschiedener Phosphate auf die Entwicklung der Haferpflanze in Nährstofflösung 483. — Hittcher, Unters. der Milch von 16 einzelnen Kühen der Herde Kleinhof-Tapiau 483. — Angelo Pugliese, Die Elimination des Phenols bei hungernden Tieren 483. — Otto Frank, Fettresorption 483. — Martin Krüger, Die Ausscheidung der Harnsäure etc. 483. — Jacob,

Harnsäure, Xanthinbasen und Leukocytose bei Leukämie 484. — William John Smith, Die Schwefelsäurebildung im Organismus 484. — L. Kny, Die physiologische Bedeutung des Anthocyans 485.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie. L. Schmeleck, Die Verunreinigungen und Bakterien der Marktmilch in Christiania 485. — L. Dokkum, Über giftige Bestandteile von faulem Käse 485. — Th. Dieterich, Zusammensetzung des Bovril 486. — Ohlsen, Die Zusammensetzung etc. der Schlempermilch 486. — E. Hess, F. Schaffer u. M. Lang, Über die Wirkungen des Glaubersalzes auf die Beschaffenheit des Euters etc. beim Rindvieh 486. — Ed. Späth, Frische und gekochte Milch 486; Verfälschung von Kakao 486. — Bersch, Essig 486. — Wichmann, Bier etc. 487. — F. Wallenstein und H. Finck, Über Speisefette 487. — Fälschungen in England 487. — Florentin Felippone, Fälschungen in Uruguay 488. — T. F. Hanausek, Die Safranfälschungen 488.

Pharmazeutische Chemie. Adolf Ausländer, Bismuthum subnitricum 488. — von Lohr, Wasserlösliche Kohlenwasserstoffe 488. — S. Rabow, Antispasmin 489. — H. Thoms, Laktophenin 489. — A. Petit u. A. Fèvre, β -Resalgin 489. — P. Siedler, Künstlicher Himbeersaft 489. — F. Watts, Arrowroot 490. — Otto Österle, Pharmakognostische Studien über Guttapercha 490. — Jeep, Flüssiger Raffinadezucker 490. — J. Pinette, Zur Beurteilung der Medizinalsüßweine 490. — Jacobus Polak, Etwas über Gautier-Papier 490.

Agrikulturchemie. K. Müller, Die Düngungen etc. in viehlosen Wirtschaften, gegenüber denen in viehhaltenden Wirtschaften 491. — G. Paturel, Bestimmung des landwirtschaftlichen Wertes verschiedener natürlicher Phosphate 491. — E. Sickenberger, Die nitrat-haltigen Thone Oberegypens 491. — J. Crochetelle u. J. Dumont, Einfluß der Chloride auf die Nitrifikation 492. — F. Wollny, Die Permeabilität des Bodens für Luft 492. — Prove, Der Stickstoffgehalt der Böden etc. 492. — Julius Kühn, Die Ausnutzung des Stickstoffs beim Stallmist etc. 493. — Brümmer, Knöllchenbildung an der Wurzel der Papiaceen 493. — J. Klein, Bericht über die Thätigkeit des landwirtschaftlichen Instituts zu Proskau 494.

Analytische Chemie. E. Hanke, Über Grubengasbestimmung in Wetterströmen der Kohlenbergbaue 494. — F. A. Gooch u. D. Albert Kreider, Nachweis von überchlorsauren Alkalien etc. 494. — Paul Wagner, Die Bestimmung der citratlöslichen Phosphorsäure in Thomasschlacken etc. 494. — Carl Kippenberger, Kritische Studien der Methoden der Kohlensäurebestimmung in Trink- und Mineralwässern 495. — Arthur Bornträger, Verhalten von neutralem und basischem Bleiacetat gegen kohlensaures etc. Natrium in Abwesenheit von Zucker 495. — P. Kulisch, Unters. über den Glyceringehalt der Weine 495. — H. Bremer, Über die Jodadditionsmethode 496. — Wilh. Thörner, Unters. der Fette etc. 496. — Eduard Späth, Über Schweinefett etc. 497.

Technische Chemie. H. Le Chatelier, Manganstahl 497. — F. Strohmmer, Vorgänge beim Verdampfen der Zuckersäfte 497. — J. Charter-Bell, Reinigung des käuflichen Alkohols 497. — E. v. Raumer, Analyse eines alten Weines 498. — Schnell, Erfahrungen bei der Hefereizucht etc. 498. — G. Basile, Mannitgärung der Weine in Sicilien 498. — V. Oliveri, Zusammensetzung sicilianischer Trauben und Weine 499. — Roesler, Wein 499. — C. J. Lintner jun., Bericht über Fortschritte in der Bierbrauerei 499. — R. Wahl u. A. Nilson, Die Rolle der Eiweißkörper bei der Bierbereitung 499. — Angelo Angeli, Neue explosive Mischung 500. — Rob. Henriques, Über die Vulkanisation des Kautschuks 500. — Patente 500.

Namenregister.

- | | | | |
|-----------------------|-----------------------|--------------------------|----------------------|
| Amm, A. 481. | Dieterich, T. 486. | Hess, E. 486. | Locher, J. 470. 476. |
| Angeli, A. 500. | Dokkum, L. 485. | Hittcher 483. | Lohr, von 488. |
| Ausländer, A. 488. | Dumont, J. 492. | Jacob 484. | Lotzy, J. P. 482. |
| Bach, A. 480. | Engelmann, T. W. 481. | Jeep 490. | Mangin, J. 469. |
| Barbier, P. 479. | Etard, A. 480. | Kahn, S. 476. | Müller, K. 491. |
| Barral, E. 469. | Favre, C. 469. | Kaufmann, V. 476. | Mugdan, M. 477. |
| Basile, G. 498. | Felippone, F. 488. | Kippenberger, C. 495. | Nilson, A. 499. |
| Bersch 486. | Fèvre, A. 489. | Klein, J. 494. | Österle, O. 490. |
| Bodländer, G. 465. | Finck, H. 487. | Klien 483. | Ohlsen 486. |
| Bornträger, A. 495. | Frank, O. 483. | Kny, K. 485. | Oliveri, V. 499. |
| Bourquelot, E. 482. | Fritsch, P. 467. 468. | König 480. | Paturel, G. 491. |
| Bouveault, L. 479. | 471. | Kreider, D. A. 494. | Perrier, G. 475. |
| Bremer, H. 496. | Gooch, F. A. 494. | Krüger, M. 483. | Petit, A. 489. |
| Brümmer 493. | Graebe, C. 475. | Kühn, J. 493. | Pinette, J. 490. |
| Brusovitz, O. 477. | Guerbet 474. | Kulisch, P. 495. | Polak, J. 490. |
| Butenberg, W. P. 471. | Hanausek, T. F. 488. | Ladenburg, A. 477. | Prove 492. |
| Charter-Bell, J. 497. | Hanke, E. 494. | Lang, M. 486. | Pugliese, A. 483. |
| Chatelier, H. Le 497. | Hansen, A. 481. | Lilienfeld, L. 478. | Rabow, S. 489. |
| Crochetelle, J. 492. | Henriques, R. 500. | Lintner, jun. C. J. 499. | Rateanu, A. S. 475. |

Apparate.

H. N. Warren, Eine verbesserte Form von Oxonapparaten. Glasröhren von drei Fuß Länge und $\frac{1}{4}$ Zoll Durchmesser sind in der Fig. 29 angegebenen Weise im Inneren mit quadratischen Stückchen von Stanniol belegt; die Stanniolblättchen am Ende der einen Röhre sind mit denen am Anfang der anderen leitend verbunden. Das Äußere der Röhren ist mit den Polen eines kräftigen Induktionsapparates verbunden. Durch die Röhren kann Luft oder Sauerstoff geleitet werden. Die Kontraktion bei Füllung der Röhren mit Sauerstoff betrug meist $\frac{1}{12}$, in einem Falle sogar $\frac{1}{8}$. (Chem. News 70. 41–42. 27/7.)

BODLÄNDER.

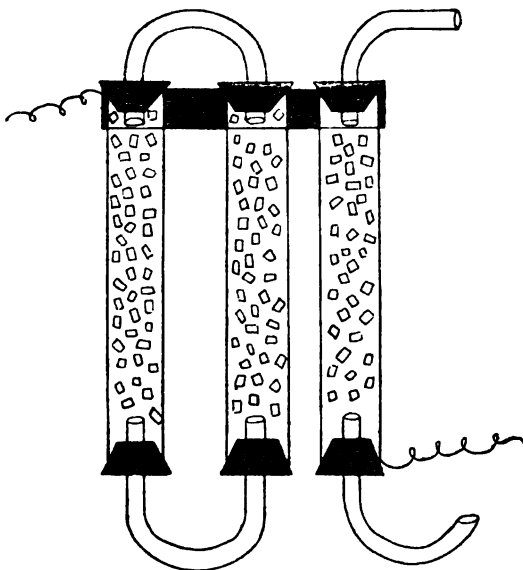


Fig. 29.

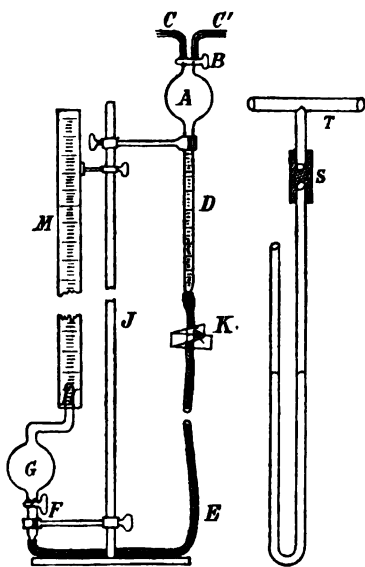


Fig. 30.

Fig. 31.

G. Bodländer, Das Gasbaroskop, ein neuer Apparat zur Gewichtsbestimmung von Gasen. Von den üblichen Apparaten zur Bestimmung der Mengen von Gasen unterscheidet sich der vorliegende dadurch, daß an Stelle der Bestimmung des Gases nach dem Volum unter Berücksichtigung des (atmosphärischen) Druckes, nur eine Bestimmung des Druckes tritt, während das Volum für beliebig große Gasmengen konstant erhalten wird. Das Gewicht von V ccm eines Gases vom Molekulargewicht M , die bei t° und b mm Druck gemessen worden sind, beträgt bekanntlich unter Berücksichtigung der Temperaturkorrektur für die Ausdehnung des Quecksilbers etc.:

$$G = \frac{V \cdot b \cdot 273 \cdot 0,0446725 \cdot M}{(1 + 0,0001614 t) \cdot 760 \cdot (273 + t)} \text{ mg.}$$

Bringt man das zu bestimmende Gas auf das Volum:

$$V = \frac{760 \cdot (1 + 0,0001614 t) \cdot (273 + t)}{273 \cdot 0,0446725 \cdot 100} \text{ ccm} \dots (1)$$

so wird:

$$G = \frac{b \cdot M}{100} \text{ mg.}$$

Durch Ausdehnung oder Kompression des zu bestimmenden Gases auf das der Gleichung (1) entsprechende Volum ist es also möglich, unter Multiplikation des in Dezimetern gemessenen Druckes mit dem Molekulargewicht ohne Anwendung von Reduktionsapparaten das Gewicht des Gases zu erfahren.

In dem Apparate (Fig. 30) hat die Kugel *A* mit dem cylindrischen Teile *D* bis zum Teilstrich *o* das aus Gleichung (1) für $t = 0$ berechnete Volum, und das für andere Temperaturen bis 30° berechnete Volum ergibt sich aus der Einteilung des Rohres *D*. Durch den Schlauch *E* ist mit *A* das Gefäß *G* mit Hahn *F* und dem cylindrischen Teil *H* verbunden. *G* wird an dem über 1 m langen Stativ *I* so auf und ab geführt, daß *H* immer vor der vertikal aufgehängten Millimeterskala *M* vorbeigeleitet. Der Apparat wird mit so viel Quecksilber (200 ccm) beschickt, daß, wenn *A*, *D* und *E* damit gefüllt sind, nur wenige Kubikzentimeter in *G* enthalten sind. Zur Bestimmung eines Gases führt man dasselbe durch die Kapillare *C* oder *C'* in *A* ein, schließt den MIESCHER-GEISSLER'schen Dreiweghahn *B*¹⁾ und dehnt das Gas so weit aus, daß das Quecksilber in *D* an der Stelle der in $\frac{1}{8}$ Grade eingeteilten Skala steht, welche der Zimmertemperatur entspricht. Es ist jetzt die Kugel *G* u. ein Teil von *H* mit Quecksilber gefüllt und man liest an *M* den Stand des Quecksilbers in *H* ab. Man entfernt nun das zu bestimmende Gas aus der Kugel *A*, verschließt *B* u. stellt durch Senken von *G* in *A* ein Vakuum her, so daß das Quecksilber in *D* ebenso hoch steht, wie bei der ersten Ablesung, u. notiert den hierzu erforderlichen Stand des Quecksilbers in *H* am Maßstabe *M*. Die Differenz beider Ablesungen ergibt den Druck des Gases und dieser durch Multiplikation mit dem Molekulargewicht des Gases oder dem Äquivalentgewicht der Substanz, aus der das Gas entwickelt ist, das Gewicht des Gases oder der untersuchten Substanz. Die Klammer *K* wird, indem man mit ihr den Schlauch *E* zusammenpresst, zur feineren Einstellung des Quecksilbers in *D* benutzt.

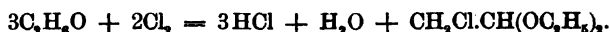
Der Apparat kann für alle Methoden der quantitativen Analyse verwandt werden, die auf Reaktionen beruhen, bei denen Gase entwickelt werden, u. findet auch in der gewöhnlichen Gasanalyse Verwendung. Auch als bequeme Luftpumpe kann das Gasbaroskop verwendet werden. Beschrieben wird die Anwendung des Apparates für nitrometrische Unterss. zur Bestimmung von Carbonaten, von Chlorkalk, Braunstein, Kaliumpermanganat, Wasserstoffsuperoxyd, Kohlenstoff und Mangan im Eisen und Oxalsäure. Wenn die zu bestimmenden Gase in einem Anhängefläschchen entwickelt werden, muß in letzterem, nachdem das Gas oder die durch dasselbe verdrängte Luft nach *A* übergeleitet ist, wieder atmosphärischer Druck herrschen. Um denselben herstellen zu können, wird zwischen die Kapillare *C* und das Anhängefläschchen das T-Rohr *T* (Fig. 31) mit dem mit *W.* beschickten Manometer eingeschaltet. Dasselbe wird, während das Gas sich entwickelt, durch einen Quetschhahn bei *S* abgesperrt; nach beendeter Entwicklung, nachdem man die Quecksilberniveaus in *G* und *A* annähernd gleich gestellt hat, öffnet man den Quetschhahn und verschiebt *G*, bis das *W.* in beiden Schenkeln des Manometers gleich hoch steht. Bei genauen Bestimmungen von Kohlensäure wird dieses Gas zusammen mit Luft, die zur vollständigen Überführung der CO₂ aus dem Entwicklungsgefäß dient, nach *A*

¹⁾ Im Original ist aus Versehen ein GREINER-FRIEDRICH'S-Hahn gezeichnet.

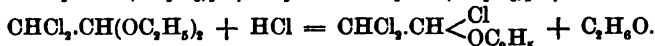
gebracht. Den Druck der Kohlensäure bestimmt man hier gleichfalls durch zwei Ablesungen. Bei der ersten befindet sich in *A* das Gemenge von Luft mit CO_2 ; darauf absorbiert man die CO_2 durch Schütteln mit Natronlauge in einer HEMPEL'schen Pipette, führt die Luft nach *A* zurück und dehnt sie für die zweite Ablesung auf dasselbe Volum aus, das vorher das Gemenge der Gase einnahm. Hierauf beruht unter anderem die Anwendbarkeit des Apparates für die Kohlenstoffbestimmung im Eisen. Als neue Methode der quantitativen Analyse auf gasometrischem Wege wird die Zers. von Mangansuperoxyd oder von Chamäleonlösung durch überschüssige Oxalsäure oder die Zers. der Oxalsäure im Calciumoxalatniederschlag durch überschüssiges Permanganat vorgeschlagen. Hier dient die Bestimmung der entwickelten Kohlensäure zur Bestimmung des Mangans im Eisen, des Mangansuperoxyds, des Titors von Chamäleonlsgg. oder des Kalkes. Der Apparat ist nur durch die Firma DR. H. GEISLER, Nachfolger, FRANZ MÜLLER, in Bonn zu beziehen. (Z. angew. Ch. 1894. 425—31. 15/7. Clausthal. Bergakademie.) BODLÄNDER.

Organische Chemie.

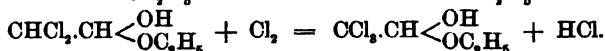
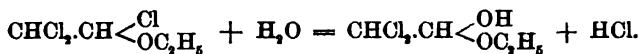
Paul Fritsch, *Über die Chlorierung des Alkohols*. Es wurde Chlor unter Kühlung in *A*. geleitet, und die Reaktionsprodd. wurden in verschiedenen Stadien der Chlorierung dadurch untersucht, daß dieselben mit gepulvertem Marmor bei 30 bis 40° digeriert wurden, bis die Kohlensäureentwicklung aufhörte; darauf wurden die chlorierten Acetale durch W. abgeschieden, durch Destillation gereinigt, und ihr Chlorgehalt wurde bestimmt. Das erste falsbare Produkt der Alkoholchlorierung ist *Monochloracetal*, welches nach der Gleichung entstanden ist:



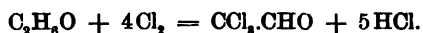
Dieses Stadium wird durch Behandlung von 1 l *A*. mit ca. 300 g Chlor bei 25° erreicht. Bei weiterer Einw. von Chlor findet die Abscheidung eines Öles statt, und es tritt eine Grenze ein, wo bei Temperaturen unter 30° die Einw. des Chlors nahezu aufhört. Hierbei erfolgen die Rkk.:



Es entstehen hierbei Gemische von etwa 20% *Dichloracetal* mit 80% Trichloräther. Läßt man bei gelinder Erwärmung die Rk. weiter vorschreiten, so verschwindet bei 42—45° die obere Schicht, und es wird der Trichloräther des zweiten Stadiums im dritten Stadium in *Dichloraldehydalkoholat*, und letzteres in *Chloralalkoholat* verwandelt, nach den Gleichungen:

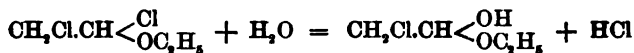


Daneben erfolgt in untergeordnetem Maße die Bildung von *Chloral* nach der Gleichung:



Das von LIEBIG beim Sättigen von *A*. mit Chlor in der Kälte, Vermischen mit W. und Waschen des ausgeschiedenen Öles mit W., bis sich nichts mehr löst, gewonnene und als *schwerer Salzwäther* bezeichnete Prod. besteht aus Monochloracetal, Dichloracetal und Trichloräther. Zur Darst. von Mono- und Dichloracetal werden Vorschriften gegeben. (LIEBIG's Ann. 279. 288—300. Rostock 3/7.) BODLÄNDER.

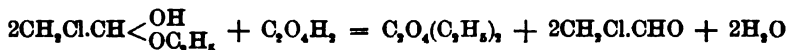
Paul Fritsch und Wilhelm Schumacher, Über die Chlorierung des Äthers. Durch Einleiten von so viel Chlor in Äther, als zur Umwandlung desselben in Monochloräther ausreichen mußte, wurde eine kleine Menge einer bei 85–90° sd. Fraktion gewonnen, die den Chlorgehalt des *Monochloräthers* besitzt. Letzterer entsteht also als erstes Produkt der Chlorierung von Äther, ist aber so leicht zersetzlich, daß er nur schwer isoliert werden kann. Durch Einleiten von Chlor in Äther von 15°, bis Grünfärbung einzutreten begann, wurde ein Gemisch von *Dichloräther* mit *Trichloräther* erhalten, das sich durch fraktionierte Destillation nur in angenähert reine Prodd. zerlegen ließ. Der Dichloräther mit 47,0 statt 49,59%, Chlor hatte K_{100} . 80 bis 81° und D. 1,169, der Trichloräther mit 57,5 statt 59,94%, Chlor hatte K_{100} . 102–103° und D. 1,302. Durch Behandlung des Dichloräthers mit der gleichen Menge W. und gepulvertem Marmor wurde derselbe nach der Gleichung:



in HCl und *Monochloraldehydalkoholat* zerlegt. Dasselbe ist eine farblose, leicht bewegliche Fl. von D¹⁶. 1,103 und aldehydähnlichem Geruch, die sich bei der Dest. zersetzt, indem sich das *Hydrat des Monochloraldehyds*, $\text{CH}_2\text{Cl.CH.O} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, K. 87–90°, und *Monochloracetal* nach der Gleichung bilden:



Das Monochloraldehydalkoholat wurde durch Erhitzung mit Oxalsäure auf 150° nach der Gleichung:



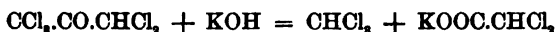
in *Monochloraldehyd*, resp. dessen Hydrat übergeführt, und diese Methode der Gewinnung desselben aus Äther über Dichloräther, Monochloraldehydalkoholat und Monochloraldehyd ist einfacher als die bisher bekannte. Durch Behandlung des Monochloraldehydalkoholats mit Äthylalkohol und HCl-Gas wurde *Monochloracetal* dargestellt. Es gelang nicht, durch Behandlung des Alkoholats mit Methylalkohol ein gemischtes Acetal zu gewinnen, vielmehr bildet sich hierbei ein Gemisch von Dimethyl- mit Diäthylmonochloracetal. — Weniger energisch als der Dichloräther reagiert der Trichloräther mit W. u. Marmor. Es entstand hierbei das *Dichloraldehydalkoholat*, $\text{CHCl}_2\text{CH} < \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{smallmatrix}$, welches durch Destillation in das bei 170–180° sd.

Dichloracetal und in ein bei 105° sd. Produkt zerfiel, das ein Hydrat des Dichloraldehyds der Formel $\text{CHCl}_2\text{CH.O} + 2\text{H}_2\text{O}$ zu sein scheint. (LIEBIG's Ann. 279. 301–10. 3/7. Rostock.)

BODLÄNDER.

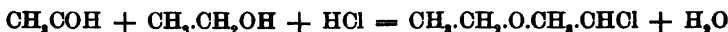
Paul Fritsch, Über die Chlorierung des Acetons. (Vergl. 93. I. 772.) Bei der Einw. von Chlor auf Aceton entstehen infolge der Einw. der hierbei gebildeten HCl Kondensationsprodd. des Acetons, die sich von den Substitutionsprodd. nur schwer trennen lassen. Um das Auftreten der Kondensationsprodd. zu verhindern, ließ der Vf. das Chlor auf Aceton in Ggw. von gepulvertem Marmor unter allmählichem Zutropfen von W. einwirken. Bei Anwendung von weniger Chlor als der theoretischen Menge und einer nicht über 30° hinaus gehenden Temperatur gelang es, aus Aceton reines *Monochloraceton* darzustellen. Dasselbe hat K. 118–120° und D¹⁶. 1,154. Bei Anwendung von mehr Chlor und Ausschließung des direkten Sonnenlichtes wurde in Ggw. von Marmor und W. Aceton in ein Gemenge des *asymmetrischen Dichloracetons* (60%) mit 30% Monochloraceton und 10% des *symmetrischen Dichloracetons* verwandelt; letzteres hat K. 169–171°, F. 44°. Durch Behandlung des bei 118–119° sd. Gemisches von Mono- und Dichloraceton mit Chlor im direkten Sonnenlichte

unter allmählich gesteigerter Erwärmung auf dem Wasserbade wurde *Pentachloraceton* erhalten. Dasselbe sd. bei 190—195°, hat D^{15}_4 1,69 u. einen dem Chloral ähnlichen Geruch. Durch die Einw. von verd. Alkali wird das Pentachloraceton nach der Gleichung:



in Chlf. und Dichloressigsäure zerlegt. Neben dem Pentachloraceton findet sich in der höchst sd. Fraktion des Chlorierungsprod. auch etwas nicht isoliertes Hexachloraceton. (LIEBIG's Ann. 279. 310—19. 3/7. Rostock.) BODLÄNDER.

C. Favre, *Kondensation des Formaldehyds mit Alkoholen der fetten Reihe*. WURTZ u. FRAPOLLI liessen (1858) gasförmigen Chlorwasserstoff auf ein Gemisch von Aldehyd u. Alkohol wirken u. erhielten nach der Gleichung:



Monochloräthyläther. Vf. hat nach dieser Rk. aus Formaldehyd und Alkoholen der fetten Reihe verschiedene Prodd. erhalten. Diese Verbb. sind um so unbeständiger, je niedriger das Mol. ist, sie rauchen sämtlich an der Luft u. verbreiten den Geruch nach Formaldehyd und HCl, W. zers. sie in die Komponenten, aus denen sie entstanden. WURTZ und FRAPOLLI haben durch Einw. von Na-Alkoholat auf diese chlorierten Prodd. Acetal erhalten:



Dieselbe Rk. erfolgt auch, wenn man einfach Alkohol anwendet, u. Vf. hat danach die den chlorierten Äthern entsprechenden Formale, sowie auch gemischte Formale von der Formel $\text{CH}_3\text{OR} \cdot \text{OR}'$ dargestellt. Von den erhaltenen Verbb. führt Vf. folgende auf: *Monochlormethyläther*, $\text{CH}_3\text{Cl} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3$ (schon von FRIEDEL auf anderem Wege erhalten), K. 59,5°, D^{15}_4 1,1508, n_{15} 1,389. *Dimethylformal*, $\text{CH}_3(\text{OCH}_2)_2$, K. 45,5°, D^{15}_4 0,872, n_{15} 1,356. *Äthylchlormethyläther*, $\text{CH}_3\text{Cl} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2\text{CH}_3$, K. 80°, D^{15}_4 1,023, n_{15} 1,401. *Diäthylformal*, $\text{CH}_3(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, K. 74°, D^{15}_4 0,831, n_{15} 1,369. *Propylchlormethyläther*, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$, K. 112,5°, D^{15}_4 0,985, n_{15} 1,409. *Dipropylformal*, $\text{CH}_3(\text{OC}_3\text{H}_7)_2$, K. 140,5°, D^{15}_4 0,827, n_{15} 1,391. *Isobutylchlormethyläther*, $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2\text{O} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$, K. 131°, D^{15}_4 0,947, n_{15} 1,410. *Disobutylformal*, $\text{CH}_3(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$, K. 164,5°, D^{15}_4 0,837, n_{15} 1,400. *Amylchlormethyläther*, $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2\text{O} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$, K. 154°, D^{15}_4 1,066, n_{15} 1,425. *Diamylformal*, $\text{CH}_3(\text{OC}_5\text{H}_{11})_2$, K. 207,5°, D^{15}_4 0,841, n_{15} 1,412. (C. r. 119. 284—86. [23/7.*]) SACHSSE.

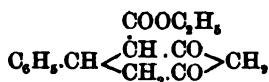
L. Mangin, *Pektinsubstanzen*. Vf. unterscheidet 1. *Pektose*, in den Membranen stets mit Cellulose verbunden, unl. in W. 2. *Pektin*, das mit W. eine leicht gelatinierende Fl. giebt, durch neutrales Bleiacetat nicht gefällt. 3. *Parapektin*, entsteht aus Pektin durch mehrtägiges Kochen der Lsg. und wird durch neutrales Bleiacetat gefällt. 4. *Metapektin*, durch Kochen des Parapektins mit verd. Säuren entstehend und durch Chlorbarium fällbar. 5. *Pektinsäure*, unl. in W., bildet mit Alkalien l., mit alkal. Erden unl. Salze. 6. *Metapektinsäure* kann aus der Pektinsäure durch Kochen mit Alkalien erhalten werden, in W. unl., bildet mit allen Basen l. Salze, auch mit Ca u. Ba. (Bot. Centralbl. 1893. 172; BIED. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. 23. 547—48. August.) SACHSSE.

Et. Barral, *Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Tetrachlorchinon*. Erh. man 1 Mol. Chloranil und 2 Mol. Pentachlorid auf 130—140°, so erhält man Hexachlorbenzol-p-dichlorid, C_6Cl_6 . Das Dichlorid verflüchtigt sich ohne Zers., wenn man es unter 200° schm., es zers. sich aber über dieser Temperatur in Chlor und Hexachlorbenzol. Bei Ggw. von Phosphorpentachlorid erfolgt diese Zers. bei noch niedriger Temperatur, und daraus erklärt sich, warum GRÄBE beim Erhitzen von Phosphor-

pentachlorid u. Chloranil auf 180° nur Hexachlorbenzol erhielt. (C. r. 119. 280—81. [23/7.*]) SACHSSE.

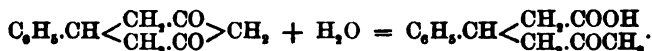
Locher, m-Phthaldicyanessigäther. Man erhält die Verb. in entsprechender Weise wie die p-Verb. (S. 363), indem man auf Natriumcyanessigäther Isophthalychlorid einwirken läßt. Der m-Phthaldicyanessigäther ist der p-Verb. ganz ähnlich. Er krystallisiert in weißen, mikroskopischen Nadeln, die bei 191—192° schm. u. von sd. W., Alkalien und starken Säuren in Cyanessigäther und m-Phthalsäure zers. werden. Der m-Phthaldicyanessigäther ist eine zweibasische Säure, von der Vf. das Silbersalz, $C_{18}H_{14}Ag_2N_2O_6$, das Kupfersalz, $C_{18}H_{14}Cu_2N_2O_6 \cdot 2H_2O$, das Eisensalz, $(C_{18}H_{14}N_2O_6)_2Fe_2$, und das Ammoniumsalz, $C_{18}H_{14}N_2O_6(NH_4)_2$, dargestellt hat. Den *Dimethyläther*, $C_6H_4 \cdot \begin{smallmatrix} CO.CN.CH_3.CO.C_6H_5 \\ CO.CN.CH_3.CO.C_6H_5 \end{smallmatrix}$, erhält man aus dem Silbersalz und Jodmethyl, derselbe krystallisiert in feinen, weißen Nadeln, die bei 188° schm. Das *Dihydrazon*, $C_6H_4 \cdot \begin{smallmatrix} C(N_2H.C_6H_5)CH.CN.CO.C_6H_5 \\ C(N_2H.C_6H_5)CH.CN.CO.C_6H_5 \end{smallmatrix}$, entsteht mit derselben Leichtigkeit wie die isomere p-Verb., es bildet weiße Nadeln, die sich an der Luft röten u. bei 260—261° schm. Die Phthaldicyanessigäther, die Vf. in dieser u. seiner früheren Mitteilung beschrieben hat, sind die Isomeren des o-Phthaldicyanessigäthers von MÜLLER. Die von diesem (93. I. 941) erhaltene Verb. $C_6H_4 \cdot C_2O_3 : C \begin{smallmatrix} CN \\ CO.C_6H_5 \end{smallmatrix}$ konnte Vf. in der p- und m-Reihe indes nicht beobachten. (C. r. 119. 274—76. [23/7.*]) SACHSSE.

D. Vorländer, Die Einwirkung von Malonester auf Benzylidenaceton. Vf. erhielt hierbei eine Verb. $C_{18}H_{16}O_4$, d. h. Malonester + Benzylidenaceton — Alkohol, die bereits MICHAEL und FREER vor einigen Jahren aus Acetessigester und Zimmtsäureester dargestellt haben. Die Konstitution dieses Körpers ist die eines Derivates



eines teilweise diphenylierten Diphenyls (siehe nebenstehende Formel), und Vf. bezeichnet dieselbe als *Phenylidihydroresorcylsäureester*. Ihre Identität mit MICHAEL's $C_{18}H_{16}O_4$ folgt

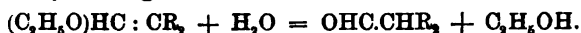
aus dem direkten Vergleich beider und aus der Unters. der Spaltungsprodukte. Der Ester krystallisiert aus A. in büschelförmigen Nadeln, die bei 143° schm. (F. nach MICHAEL 144—145°). Durch Verseifung des Esters mit Sodalg. und nachherige Fällung mit Schwefelsäure erhält man eine in Blättchen krystallisierende Säure, die gegen 98° schm. (95° MICHAEL), jedoch schon bei dieser Temperatur CO_2 verliert, um in eine neue Verb. mit sauren Eigenschaften überzugehen. Das erste Verseifungsprod. muß man als die freie *Phenylidihydroresorcylsäure* betrachten, die durch CO_2 -Verlust in *Phenylidihydroresorcin*, $C_6H_5 \cdot CH \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CO \\ CH_2 \cdot CO \end{smallmatrix} CH_2$, übergeht. Bei dem Erhitzen des Phenylidihydroresorcins mit Zinkstaub erhält man Diphenyl. Kocht man Phenylidihydroresorcin anhaltend mit Säure oder Alkalien, so erhält man *β-Phenyl-acetylbuttersäure*, $C_{11}H_{14}O_4$:



Die Säure hat die Eigenschaften, die bereits MICHAEL angegeben.

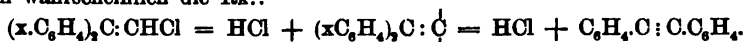
Wie Benzylidenaceton reagieren auch andere ungesättigte Ketone leicht mit Malonester. Eine Kondensation durch Alkoholabsaltung tritt jedoch nur dann glatt ein, wenn die Gruppe $CO \cdot CH_2$ vorhanden ist. An die Stelle des Malonesters kann Cyanessigester treten, durch dessen Einwirkung auf Benzylidenaceton das *Nitril der Phenylidihydroresorcylsäure*, $C_6H_5 \cdot CH \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CN \cdot CO \\ CH_2 \cdot CO \end{smallmatrix} CH_2$, entsteht. (Ber. Dtsch chem. Ges. 27. 2063—58. 23/7. [9/7.*]) SACHSSE.

Paul Fritsch, *Über die Darstellung von Diphenylacetaldehyd und eine neue Synthese von Tolanderivaten*. Durch Kondensation von Dichloracetal, welches nach den neueren Unterss. des Vf. (S. 467) leicht zu gewinnen ist, mit aromat. KW-stoffen wurden unsymmetrisch substituierte Dichloräthane erhalten. Es wurde angenommen, daß beim Kochen derselben mit alkohol. Kali Monochloräthylenderivate der Formel $\text{ClHC}:\text{CR}_2$ entstehen würden, die beim Erhitzen mit alkohol. Natriumäthylat disubstituierte Vinyläther geben würden, welche bei Behandlung mit Säuren in die entsprechenden Aldehyde übergehen:



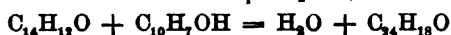
Diese Rk. gelingt aber nur beim Diphenylmonochloräthylen, welches als Hauptprod. Diphenylvinyläther beim Erhitzen mit Natriumalkoholatlg. giebt, während als Nebenprod. Tolan entsteht, dagegen liefern Ditolyl-, Dianisyl- und Diphenetylmonochloräthylen keinen Vinyläther, sondern Tolanabkömmlinge.

Es erfolgt bei der Einwirkung des Natriumalkoholats auf das Ditolylmonochloräthylen wahrscheinlich die Rk.:

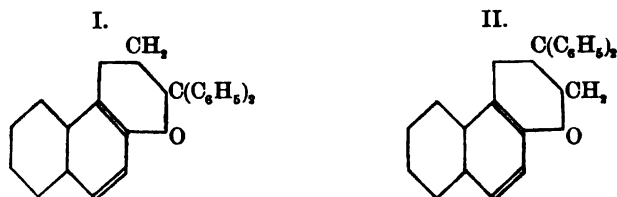


Die erhaltenen Tolanderivate sind p-Substitutionsprodd. des Tolans, was an und für sich wahrscheinlich war u. durch die Identität des aus Dimethyltolan erhaltenen Desoxytoluins mit dem aus p-Methylbenzaldehyd dargestellten bewiesen wurde. (Vgl. BUTTENBERG, nachst. Ref.) (LIEBIG's Ann. **279**. 319—23. 3/7. Rostock.) BODL.

W. P. Buttenberg, *Kondensation des Dichloracetals mit Benzol und Toluol*. Läßt man auf ein Gemisch von Dichloracetal mit Bzl. konz. H_2SO_4 einwirken, so entsteht *Diphenyldichloräthan*, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{HC.CHCl}_2$, farblose Prismen vom F. 80° , K. $295-305^\circ$, unter Zers. Durch Eintragen in gekühlte rauchende HNO_3 wird dasselbe in *Dinitrodiphenyldichloräthan*, $(\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{HC.CHCl}_2$, verwandelt; gelbliche Krystalle vom F. $177-178^\circ$. Durch Kochen mit alkohol. Kali wird *Diphenyldichloräthan* in *Diphenylmonochloräthylen* verwandelt, Nadeln vom F. 42° , K_{760} . 298° , K_{890} . 189° . Beim Erhitzen desselben mit W. auf 200° entsteht kein Aldehyd, während das um eine Phenylgruppe ärmere Chlorstyrol, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}:\text{CHCl}$, teilweise in Phenylacetaldehyd, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CHO}$, übergeführt wird. Bei Einw. von kalter rauchender HNO_3 auf das *Diphenylmonochloräthylen* entsteht *Dinitrobenzophenon*, $(\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{CO}$. Durch Erhitzen des *Diphenylmonochloräthylens* mit Natriumäthylatlösung auf $180-200^\circ$ wird die Hauptmenge desselben in *Diphenylvinyläther*, ein kleiner Teil in *Tolan* übergeführt. Der *Diphenylvinyläther*, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}:\text{CH}(\text{OC}_6\text{H}_5)$, ist eine farblose, lichtbrechende Fl. von aromatischem Geruche und K_{18} . $178-182^\circ$; das Tolan hat F. 60° , sein Dibromid F. $205-206^\circ$. Durch die Einw. von konz. H_2SO_4 auf *Diphenylvinyläther* entstehen schwach gelb gefärbte Krystalle vom F. $157-158^\circ$ und der empirischen Formel $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$, die noch nicht näher untersucht wurden. Durch mehrstündiges Stehenlassen des *Diphenylvinyläthers* mit Eg., der mit HCl -Gas gesättigt war, entsteht der *Diphenylacetaldehyd*, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{HC.CHO}$, ein gelbliches Öl vom K_{28} . $168-172^\circ$. Durch Kondensation des *Diphenylacetaldehyds* oder des *Diphenylvinyläthers* mit Phenol in Ggw. von Eg., der mit HCl gesättigt ist, entsteht *Dioxytetraphenyläthan*, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{HC.CH}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OH})_2$, rötliche Krystalle vom F. $230-232^\circ$, die bei mehrstündiger Erwärmung mit überschüssigem Acetylchlorid in *Diacetyldioxytetraphenyläthan*, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{HC.CH}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OCOCH}_3)_2$, F. 155° , übergehen. Mit Thymol kondensiert sich *Diphenylvinyläther* unter Bildung des bei 224° schm. farblosen *Dithymoldiphenyläthers*, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{HC.CH}[\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_3)(\text{OH})]_2$, dessen Diacetylderivat F. 152° besitzt. Die Kondensation des *Diphenylacetaldehyds* mit β -Naphthol erfolgt nicht wie die des Benzaldehyds unter Aufnahme zweier Mol. β -Naphthol, sondern nach der Gleichung:



unter Bildung eines bei 141—142° schm. Körpers, der in Natronlauge unl. ist und kein Acetylderivat giebt u. somit als β -Naphthodiphenyldihydrofurfuran der Formel I. oder II. aufzufassen ist. — Durch Kondensation von Dichloracetal mit Toluol entsteht *Ditolyldichloräthan*, $(\text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{HC}\cdot\text{CHCl}_2$, Blättchen vom F. 80°, das beim



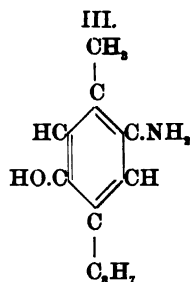
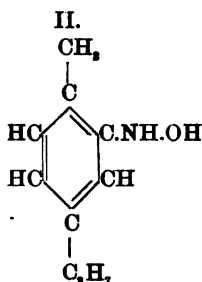
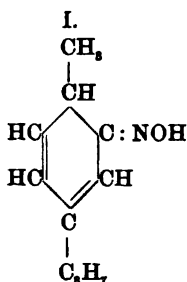
Kochen mit alkohol. Kali in *Ditolylmonochloräthylen*, $(\text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{C}:\text{CHCl}$, F. 67°, übergeht. Letzteres giebt bei Erhitzung mit Natriumäthylatlg. nur *Dimethyltoluol*, $\text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{C}:\text{C}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3$, F. 136°, dessen Tetrachlorid bei 183° schm., und das durch Erwärmung mit Eg. und verd. H_2SO_4 (1 : 1) auf 60—70° in *Desoxytoluin*, $\text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{C}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3$, F. 102°, übergeführt wird. Letzteres ist identisch mit dem von STIERLIN (89. I. 428) aus *p*-Methylbenzaldehyd dargestellten Prod. Es giebt beim Erhitzen mit Hydroxylamin das *Desoxytoluinoxim*, $\text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{C}\cdot\text{C}(\text{NOH})\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3$, F. 128°, und bei Reduktion mit Natriumalgam in alkoh. Lsg. das *Ditolyloxyäthan*, $\text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{C}\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3$, F. 148°, aus dem durch Erwärmung der Eg.-Lsg. mit etwas konz. H_2SO_4 *p*-*Dimethylstilben*, $\text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{HC}:\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3$, F. 176 bis 177°, entsteht. Neben dem Ditolyloxyäthan bildet sich bei der Reduktion des Desoxytoluins das bei 226° schm. Pinakon der Formel $\text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{C}\cdot\text{C}(\text{OH})\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3$, $\text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{C}\cdot\text{C}(\text{OH})\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3$. (LIEBIG's Ann. 279. 324—37. 3/7. Rostock. Lab. von FRITSCH.) BODLÄNDER.

H. Wiechell, *Kondensation des Dichloracetals mit Anisol und Phenetol*. (Vgl. FRITSCH, Seite 471.) Die Kondensation des Dichloracetals mit Anisol u. Phenetol muß mit H_2SO_4 ausgeführt werden, die durch Eg. verd. ist. Das *Dianisylldichloräthan*, $(\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{HC}\cdot\text{CHCl}_2$, hat F. 113° u. geht durch alkoh. Kali in *Dianisylmonochloräthylen*, $(\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{C}:\text{CHCl}$, über; bläulich schimmernde Lamellen vom F. 76°. Dasselbe wird durch Erhitzung mit Natriumäthylatlg. in *p*-*Dimethoxytolan*, $\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{C}:\text{C}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{OCH}_3$, F. 142°, übergeführt, dessen Dibromid bei 197°, und dessen Tetrachlorid bei 169° schm. Bei Behandlung des Dimethoxytolans in Eg. mit H_2SO_4 und Gießen in Eiswasser entsteht *Desoxyanisoin*, $\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{OCH}_3$, F. 108—109°, dessen Oxim bei 125° schm. Das *Anisinmonoxim*, $\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{C}(\text{NOH})\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{OCH}_3$, hat F. 130°. Durch Reduktion von Desoxyanisoin mit Natriumamalgam entsteht *Dianisylloxyäthan*, $\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{OCH}_3$, F. 170°, welches in Eisessiglg., mit rauchender HCl versetzt, in *p*-*Dimethoxystilben*, $\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{OCH}_3$, F. 212°, übergeht; F. von dessen Dibromid ist 145°.

Auf analoge Weise wurden aus Phenetol folgende Körper erhalten: *Diphenetyldichloräthan*, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{HC}\cdot\text{CHCl}_2$, F. 72°, *Diphenetylmonochloräthylen*, F. 67°, *p*-*Diäthoxytolan*, F. 162°, dessen Dibromid F. 210°, dessen Tetrachlorid, F. 172°, *Desoxyphenetoin*, F. 102°, dessen Oxim F. 119°, *Phenetylmonoxim*, F. 136°, *Diphenetyloxyäthan*, F. 147°, *p*-*Diäthoxystilben*, F. 207°, und dessen Dibromid F. 192°. (LIEBIG's Ann. 279. 337—44. 3/7. Rostock. Lab. v. FRITSCH.) BODLÄNDER.

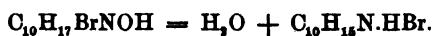
O. Wallach und H. Schrader, *Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle*. (29. Abhandlung.) *Über Verbindungen der Carbonreihe*. Die nachfolgenden Unters. sind zu dem Zwecke angestellt worden, gewisse Widersprüche zu beseitigen,

die sich der Carvonformel von GOLDSCHMIDT entgegenstellen, oder eine bessere Formel aufzufinden. — *Carvoxim* wurde aus Carvon unter Anwendung eines großen Überschusses von Hydroxylamin dargestellt; als Nebenprod. entsteht hierbei ein bei 174–175° schm. Körper der wahrscheinlichen Formel $C_{10}H_{14}NOH + NH_4OH$. Durch Eintragen von Carvoxim in konz. H_2SO_4 und Verdünnung mit W. entsteht eine Lsg., aus der durch Alkalien eine an der Luft leicht zersetzliche Base niedergeschlagen wird. In Ggw. von SO_2 in den Lsg. gelingt es, die Base rein abzuscheiden; sie bildet weiße Blättchen vom F. 173–174° und der Zus. $C_{10}H_{16}NO$, ist also dem Carvoxim isomer. Die Base läßt sich diazotieren, ist in Alkalien l. u. ist demnach ein Amidophenol; da beim Kochen der diazotierten Base ein bei 45–46° schm. Chinon der Formel $C_{10}H_{12}O_2$, das *Thymochinon*, entsteht, folgt für die Base die Konstitution eines *p-Amidothymols*, welches entsteht, indem das Carvoxim, Formel I., zuerst aus dem labilen Gleichgewichtszustande eines partiell hydrierten ungesättigten Benzolderivates in den stabileren einer gesättigten Benzolverb., Formel II., übergeht, die sich, wie auch viele andere aromatische Hydroxylamine, in ein *p-Amidophenol*, Formel III., umlagert.



Beim Erhitzen mit Alkali auf 230–240° erleidet Carvoxim gleichfalls eine Veränderung; es entsteht hierbei eine Fl. von D. 0,954 und K. 240–241° der Zus. $C_{10}H_{15}N$. Dieselbe ist eine Base u. giebt mit Essigsäureanhydrid eine bei 66° schm. Diacetylverb. $C_{10}H_{15}N(CH_3CO)_2$, mit Acetylchlorid eine Monoacetylverb. vom F. 72°. Die Base ist demnach *Carvacrylamin*, $C_8H_7.CH_2(1)NH_2(2)C_2H_5(4)$. Wahrscheinlich findet bei der Entstehung der Base zuerst Umlagerung in Cymylhydroxylamin statt, welches dann durch das Alkali in ein substituiertes Ammoniak verwandelt wird. Diese Verwandlung erfolgt leichter in Gegenwart eines Reduktionsmittels, z. B. Stannochlorid.

Bei der *Reduktion des Carvons*, $C_{10}H_{14}O$, wurde bisher nur Dihydrocarvol, $C_{10}H_{16}O$, erhalten. Es gelingt aber durch Erhitzung mit Zinkstaub in essigsaurer oder alkalischer Lsg. nur 2 Atome Wasserstoff zu addieren. Das entstandene Produkt $C_{10}H_{16}O$ ist aber kein Alkohol, sondern ein Keton, und mit dem durch Oxydation des d-Dihydrocarveols entstandenen *l-Dihydrocarvon* identisch. Neben diesem entsteht bei der Reduktion ein links drehendes bei 148–149° schm. Pinakon der Formel $C_{20}H_{30}O_2$. Das Dihydrocarvon giebt mit Hydroxylamin ein bei 88–89° schm. Oxim, welches sich durch die Einw. konz. Schwefelsäure umlagert, aber nicht wie das Carvoxim in eine Base, sondern in ein isomeres Oxim vom F. 87–88°, welches sich von dem Ausgangsprod. dadurch unterscheidet, daß dieses mit HBr leicht ein *gebromtes Tetrahydrocarvoxim*, $C_{10}H_{17}BrNOH$, F. 109°, giebt, jenes aber keine entsprechende Verb. Die Verb. $C_{10}H_{17}BrNOH$ ist in W. unlöslich und lagert sich beim Schmelzen unter Verlust von einem Molekül Wasser in das *Bromhydrat des Carvacrylamins* um:



Es ergeben sich hieraus Beziehungen zwischen *Hydrocarvon* und *Tanacetol* (*Thujon*), über welche später berichtet werden wird. In den hochsiedenden Anteilen des *Thujas* findet sich ein Hydrocarvon, $C_{10}H_{16}O$, welches leicht eine Schwefelwasserstoffverb. giebt. — Die früher beschriebene, mit Dihydrocarvon isomere Verb. aus dem Oxydationsprod. des Dihydrocarveols konnte mit Hydroxylamin zur Rk. gebracht werden; es entsteht hierbei ein Gemisch zweier isomerer Verb. vom F. 111–112° und 164–165°, der Zus. $C_{10}H_{16}NOH + H_2O$. — Das durch Oxydation des aus Pinyllamin dargestellten Alkohols erhaltene *Isocarvon*, $C_{10}H_{14}O$, hat K. 222–224°, D^{20}_D 0,989 und n_D 1,5067; es enthält, nach seinem optischen Verhalten, zwei Doppelbindungen und bildet wie das Carvon mit Schwefelwasserstoff eine Verb. — Zur Darstellung von Bromadditionsprodukten in krystallisiertem Zustande erwies sich die Ggw. von HBr sehr vorteilhaft. Es gelang hierdurch, das *Dibromid des Dihydrocarvons*, $C_{10}H_{14}OBr_2$, darzustellen, dessen aktive Modifikationen, F. 66–67° oder 69–70° besitzen, während die inaktive Modifikation bei 96–97° schm. Das inaktive *Carvontetrabromid*, $C_{10}H_{14}OBr_4$, krystallisiert leicht und hat F. 74–76°. Das Tetra-bromid aus d-Carvon hat F. 119–121°. (LIEBIG's Ann. 279. 366–90. 3/7. Göttingen.)

BODLÄNDER.

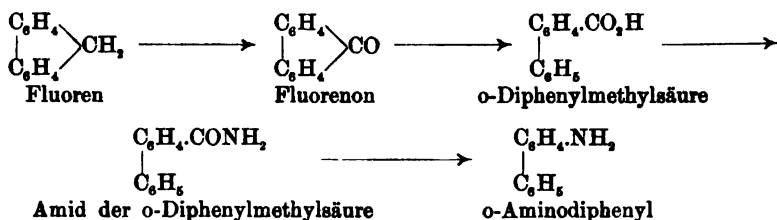
O. Wallach und F. E. Tuttle, *Zur Charakteristik der Sesquiterpene*. Aus Nelkenöl wurde *Caryophyllennitrosat*, $C_{15}H_{24}N_2O_4$, dargestellt, dasselbe ist unl. in A. u. krystallisiert aus Bzl. in durchsichtigen Nadeln vom F. 148–149°. Mit Piperidin setzt sich das Nitrosat um unter Bildung des bei 141–143° schm. *Nitrolamins*, $C_{15}H_{24}(NO)NHC_2H_5$. Der *Caryophyllenalkohol*, F. 95°, giebt mit Carbanil das *Urethan*, $CO < \begin{smallmatrix} NHC_2H_5 \\ OC_{15}H_{22} \end{smallmatrix}$, F. 136–137°, mit Natriumacetat u. Eg. das *Acetat* $C_{15}H_{26}O$. $COCH_3$. Der KW-stoff $C_{10}H_{16}O$ krystallisiert ausgezeichnet und hat F. 144–145°. — Der bei 56° schm. *Patschoulialkohol*, $C_{15}H_{22}OH$, geht sehr leicht durch Wasserabspaltung in das *Patschoulen*, $C_{15}H_{24}$, über; dasselbe hat K. 254–256°, D^{20}_D 0,939, n_D 1,50094, und kann nach seinem optischen Verhalten nur eine Äthylenbindung enthalten. Der Patschoulialkohol enthält das Hydroxyl wahrscheinlich in tertiärer Bindung. — Das von E. MERCK aus Champacaholz isolierte „*Champacol*“ hat K_{15} 155–165° und eine der Formel $C_{15}H_{26}O$ entsprechende Zus.; es ist identisch mit dem von SCHIMMEL & Co. aus Guajakholz isolierten Alkohol, für den die Verfasser außer dem Namen Champacol den Namen *Guajol* vorschlagen. Der A. hat F. 91°, K. 288° und ist mit dem Caryophyllenalkohol nicht identisch. Charakteristisch für den A. sind die lebhaften blauen Farben, die derselbe bei Behandlung mit wasserentziehenden Mitteln, Phosphorpentoxyd und Chlorzink, giebt. Es entsteht ein KW-stoff $C_{15}H_{24}$ vom K_{15} 124–128°, D^{20}_D 0,910 und n_D 1,50114. Die blaue Farbe desselben rührt wahrscheinlich von der Beimengung kleiner Mengen eines sehr oxydablen Sesquiterpens her. (LIEBIG's Ann. 279. 391–97. 3/7. Göttingen.) BODL.

Guerbet, *Eine neue Säure, die Isocampholsäure*. Vf. hat vor einiger Zeit (92. II. 328) eine neue Darstellungsweise der Campholsäure angegeben, in den Rückständen dieser Darstellung findet sich eine zweite Säure, die dieselbe Zus. hat, und die Vf. daher *Isocampholsäure* nennt. Die Entstehung der Isocampholsäure aus dem Campher kann wie die der Campholsäure durch die Gleichung $C_{10}H_{16}O + H_2O = C_{10}H_{18}O_2$ ausgedrückt werden. Die Isocampholsäure ist eine farblose Fl. von öligter Konsistenz und unangenehmem Geruch, der an den der Baldriansäure erinnert. Sie sd. bei 180–181° unter 6,5 cm Quecksilberdruck und bei 256–257° mit teilweiser Zers. bei gewöhnlichem Druck. D_0 0,9941, $[\alpha]_D = +24^\circ 38'$, unl. in W. Die Säure fixiert kein Brom, sie verhält sich wie eine einbasische Säure, die Salze krystallisieren. Der *Methylisocampholsäureäther*, $C_{10}H_{17}(CH_3)O_2$, ist eine farblose, ölige Fl., K. 216–218°, D_0 0,9593. Der *Äthyläther* ist ebenfalls ein Öl von sehr unange-

nehmern Geruch, D_p. 0,9477. Erhitzt man das Ammoniumisocampholat 6 Stdn. lang auf 210°, so erhält man das *Isocampholsäureamid*, C₁₀H₁₇NO. Dasselbe bildet perlmutterglänzende Schüppchen, die bei 116° schm., in h. W. ziemlich ll., in k. W. fast unl. Im Gegensatz zu der Campholsäure ist die Isocampholsäure eine ziemlich starke Säure, die sich aus ihren alkal. Lsgg. durch CO₂ nicht fällen läßt und bei gewöhnlicher Temperatur durch Alkohol und Salzsäure ätherifiziert wird. (C. r. 119. 278 bis 280. [23/7.*]) SACHSSE.

G. Perrier, *Metallorganische Verbindungen des Borneols und Camphers mit Chloraluminium*. Man schm. das Borneol mit dem wasserfreien Chloraluminium entweder auf dem Wasserbade in den entsprechenden Mengenverhältnissen zusammen, oder man l. das Borneol in Schwefelkohlenstoff u. setzt dazu das Chloraluminium. Die Verb. bildet bald kleine, hexagonale Blättchen, bald große Krystalle, die manchmal eine Länge von mehreren Zentimetern erreichen. Sie ist sehr veränderlich und wird durch W. in Chloraluminium und Borneol zersetzt. Die Zus. entspricht der Formel (C₁₀H₁₈O)₂Al₂Cl₆. Eine ganz ähnliche Verbindung erhält man auch mit Campher, (C₁₀H₁₆O)₂Al₂Cl₆, u. mit Monochlorcampher, (C₁₀H₁₆ClO)₂Al₂Cl₆. Auch wasserfreies Eisenchlorid giebt mit den drei Substanzen Verbb. (C. r. 119. 276—77. [23/7.*]) SACHSSE.

C. Graebe und A. Sc. Rateanu, *Über Umwandlung von Fluoren in o-Aminodiphenyl*. Um o-Aminodiphenyl, welches als Ausgangspunkt zur Synthese des Phenanthridins Bedeutung gewinnen kann, in bequemer Weise zu gewinnen, wurde folgende Reihenfolge der Umwandlungen vorgenommen:



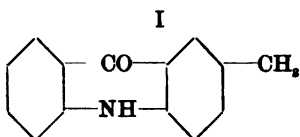
Das *Fluorennon* wurde aus dem Fluoren durch Oxydation mit Natriumdichromat in Eg.-Lsg. gewonnen; K₇₆₀. desselben ist 341,5° (korr.). Durch Schmelzen desselben mit Atzkali bei 180° wurde die *o-Diphenylmethylsäure* erhalten; K₇₆₀. derselben ist 343—344°, des Äthyläthers 314°, des Methyläthers 308°. Es gelang nicht, das Chlorid der Säure zu isolieren, da es sich zwar bei Einw. von Phosphorchlorid auf die Säure leicht bildet, aber beim Erwärmen unter Verlust von HCl in Fluorennon übergeht. Das Gemisch des Chlorids mit Phosphoroxychlorid läßt sich aber direkt durch Behandlung mit NH₃ in Bzl. in das Amid überführen. Dasselbe wird in fast gleich guter Ausbeute durch Erwärmen des o-diphenylmethylsauren Natriums mit Rhodan ammonium erhalten; es bildet farblose Nadeln vom F. 177°, ist in W. und Ä. wl., in A. ll. Leichter als das Amid konnte das Anilid der o-Diphenylmethylsäure durch Erhitzen der Säure mit Anilin auf 110—120° gewonnen werden; es hat F. 100°. Das *o-Aminodiphenyl* wurde aus dem Säureamid durch Behandlung mit Hypobromitlsg. gewonnen. Es hat F. 45,5°, K₇₆₀. 299°. Aus 100 g Fluoren wurden 50 g o-Aminodiphenyl gewonnen. Das Acetylderivat des letzteren hat F. 117,5°, das durch Diazotierung u. Behandlung mit Zinnsalz gewonnene *Phenylphenylhydrazin*, C₁₅H₉N₃H₃, bildet Prismen vom F. 138°, reduziert FEHLING'sche Lösung und giebt mit Aldehyd und Aceton Kondensationsprodukte. (LIEBIG's Ann. 279. 257—67. Genf. Lab. d. Univ. 3/7.) BODLÄNDER.

C. Graebe, *Über Methylakridone und Methylakridine*. Nach der vom Vf. und LAGODZINSKI (93. II. 484) angegebenen Methode wurden von KAHN, LOCHER und

KAUFMANN die unten beschriebenen substituierten Akridone u. Akridine dargestellt. (LIEBIG's Ann. 279. 268—70. Genf. 3/7.)

BODLÄNDER.

Solly Kahn, Über 2-Methylakridon u. 2-Methylakridin. Aus Chlornitrobenzoesäure und Toluidin wurde Nitro-*p*-tolylanthranilsäure dargestellt. Dieselbe hat F. 262,5° u. bildet ein Kaliumsalz mit 2 $\frac{1}{2}$, und ein Bariumsalz mit 7 Mol. Wasser.



Durch Reduktion der Säure mit Zinn und HCl in alkoh. Leg. wurde Amido-*p*-tolylanthranilsäure, F. 220°, dargestellt, aus welcher durch Behandlung der Diazoverb. mit Zinnchlorür die Amidogruppe eliminiert

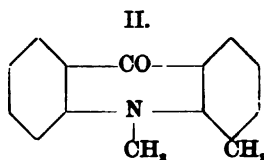
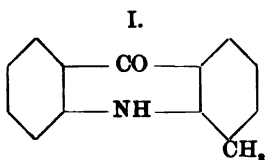
wurde. Die *p*-Tolylanthranilsäure, $C_8H_7 < \begin{smallmatrix} CO, H \\ NH, C_6H_5 \end{smallmatrix}$,

hat F. 191,5° u. bildet ein wasserfreies Bariumsalz. Beim Erhitzen mit konz. H_2SO_4 entsteht 2-Methylakridon, Formel I, F. 338°, welches durch Erhitzung mit Zinkstaub 2-Methylakridin, F. 134°, giebt. Durch Behandlung mit Natriumamalgam in alkoh.

Leg. entsteht 2-Methylhydroakridin, $C_8H_7 < \begin{smallmatrix} CH \\ NH \end{smallmatrix} > C_6H_5 \cdot CH_3$, F. 157°. (LIEBIG's Ann. 279. 270—75. Genf. 3/7.)

BODLÄNDER.

Jacob Locher, Über 4-Methylakridon und 4-Methylakridin. Die aus *o*-Toluidin und Nitro-*o*-brombenzoesäure oder Nitro-*o*-chlorbenzoesäure dargestellte Nitro-*o*-tolylanthranilsäure, 1, 2, 5 hat F. 253—254° u. bildet ein Natriumsalz mit 3, ein Kaliumsalz mit 2 Mol. W. und ein wasserfreies Silbersalz. Die Amido-*o*-tolylanthranilsäure zers. sich beim Erhitzen über 200°. Die daraus gewonnene *o*-Tolylanthranilsäure hat F. 179° und bildet ein wasserfreies Silbersalz. Das Methylakridon, 4, Formel I., hat F. 345—346° und krystallisiert aus den intensiv blau fluoreszierenden Legg. in grünlich-gelben Nadeln. Durch Erhitzen mit Ätzkali auf 180° und der Kaliumverb. mit Jodmethyl auf 140—150° entsteht das Dimethylakridon 4, 10, Formel II.; grünlich-



gelbe Nadeln vom F. 183—184°. Die Reduktion des Methylakridons mit Zinkstaub ergab fast die theoretische Menge Methylakridin, 4, Nadeln vom F. 88°. Bei der Oxydation des Methylakridins mit Kaliumchromat in Eg-Leg. wurde die Methylgruppe eliminiert, und es entstand neben anderen Prodd. Akridon und Biakridonyl. (LIEBIG's Ann. 279. 275—80. Genf. 3/7.)

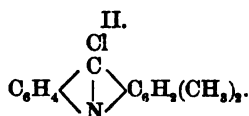
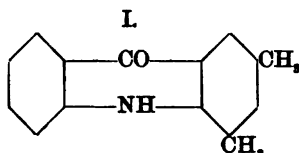
BODLÄNDER.

Victor Kaufmann, Über 2,4-Dimethylakridon und 2,4-Dimethylakridin. Die Kondensation von *m*-Nitro-*o*-chlorbenzoesäure mit Xylidin 1, 3, 4 erfolgt am besten bei nicht höherer Temperatur als 150°; die dabei entstandene Nitroxylanthranilsäure 1, 2, 5, 1', 3', 4' hat F. 241° und bildet ein Kaliumsalz mit einem und ein Bariumsalz mit 5 Mol. W. Da die Reduktion der Säure durch Zinn und HCl keine gute Ausbeute gab, wurde mit Ferrosulfat in ammoniakalischer Leg. reduziert, und hierbei wurden 80—85%, der theoretischen Menge Amidoxylylanthranilsäure, F. 242°, erhalten. Durch Benzoylchlorid wird dieselbe in Benzoylamidoxylylanthranilsäure,

$C_8H_7 < \begin{smallmatrix} CO, H \\ NH, C_6H_5(CH_2)_2 \\ NH, COOC_6H_5 \end{smallmatrix}$, F. 264—265°, übergeführt. Durch Elimination der Amido-

gruppe aus der Amidoxylylanthranilsäure mittels Diazotierung und Behandlung der Diazoesäure mit Zinnchlorür wurde Xylanthranilsäure, F. 182°, dargestellt, deren Silbersalz wasserfrei ist. Die Kondensation der Säure giebt bei Anwendung von

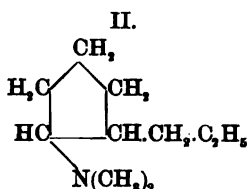
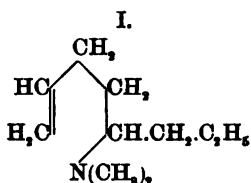
konz. H_2SO_4 viel Nebenprodd. und wird am besten durch eine Säure von D. 1,80 bewerkstelligt. Das so erhaltene *Dimethylakridon* 2, 4, Formel I., bildet schwefelgelbe Nadeln vom F. 294°, deren alkohol. Lsgg. blau fluoreszieren. Das durch Erhitzung mit Zinkstaub hieraus gewonnene *Dimethylakridin* 2, 4 hat F. 71° u. bildet, mit Phosphorchlorid auf 130° erhitzt, das bei 108° schm. *Dimethylchlorakridin* 2,4,9,



Formel II. Durch Reduktion mit Natriumamalgam in alkoh. Lsg. entsteht aus dem *Dimethylakridin* ein I., bei 80° schm. *Dihydrodimethylakridin*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, u. ein in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unl. Körper vom F. 155—156°. (LIEBIG'S Ann. 279. 281—88. Genf. 3/7.)

BODLÄNDER.

A. Ladenburg, M. Mugdan und O. Brzostowicz, *Über die Konstitution des Dimethylpiperidins und seiner Homologen*. Die Vff. haben gefunden, daß *Dimethylconiin* optisch-aktiv ist, und damit ist ein Beweis gegen die dem *Dimethylconiin* früher von MERLING und von LADENBURG gegebenen Formeln erbracht. Da die Formel I. zwar ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthält, aber erfordern würde, daß *Dimethylconiin* sich bei Behandlung mit HCl wie *Dimethylpiperidin* verhält und ein Pyrrolinderivat liefert, was nicht der Fall ist, so bleibt nur die Formel II. für das *Dimethylconiin* übrig.

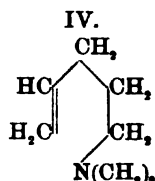
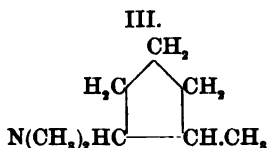


Auch das aus aktivem Pipecolin dargestellte *Dimethylpipecolin* ist optisch-aktiv, und demnach muß demselben die Formel III. zugeschrieben werden, nach welcher es ein Abkömmling eines c-Pentans ist. Allerdings erklärt diese Auffassung nicht sehr gut alle Beobachtungen, namentlich nicht die leichte Addition von HCl , aber sie ist die einzige, welche mit der Theorie von VAN'T HOFF vereinbar ist. Das *Dimethylpipecolin* ist nach der neuen Auffassung dem von WISLICENUS aus Adipinketon und von SEMMLER aus Methyladipinketon gewonnenen Basen verwandt.

Dimethylpiperidin wurde durch Erhitzen von salzsaurem Piperidin mit Methylalkohol auf 250° gewonnen, die Base siedet bei 117—120°. Durch Einleiten von HCl -Gas in deren salzsaures Salz bei Erhitzung bis auf 220° wurde *Dimethylpyrrolidin* gewonnen, welches K. 98—101°, D° 0,8089 und D¹⁵ 0,7968 besitzt. Dasselbe wird durch Behandlung mit Jodmethyl und Zers. des entstandenen Trimethylpyrrolidiniumjodürs mit Silberoxyd in *Dimethylpyrrolidin* zurückverwandelt. Beim Leiten von HCl -Gas über salzsaures *Dimethylpyrrolidin* unter Erwärmung auf 220° entsteht α -*Methylpyrrolidin*, identisch mit dem von TAFEL und NEUGEBAUER (89. II. 455) dargestellten Prod. Es ist hierdurch erwiesen, daß in der That *Dimethylpiperidin* durch HCl in ein Pyrrolinderivat verwandelt wird.

Aus *Coniin* von $[\alpha]_D = 11,06^\circ$ wurde durch Behandlung mit Jodmethyl ein *Dimethylconiin* von $[\alpha]_D = 17,04^\circ$ erhalten. Dasselbe läßt sich nicht wie *Dimethyl-*

piperidin durch HCl in ein Pyrrolidinderivat verwandeln, sondern geht dabei in Coniin über. Mit der Annahme, daß auch andere α -substituierte Pyridine Dimethylderivate von ähnlichen Formeln geben, wie die des Dimethylconiins (Formel II.), stimmt es überein, daß l-Pipecolin von $[\alpha]_D = -18,75^\circ$ durch Jodmethyl in ein bei 142 bis 143° siedendes *Dimethylpipecolin* verwandelt wird, welches eine allerdings schwache Linksdrehung von $-2,63^\circ$ zeigt, also ebenfalls ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthalten muß. — Trotzdem man also dem Dimethylconiin und Dimethylpipecolin andere Formeln zuschreiben muß, als dem Dimethylpiperidin, Formel IV., zeigen



die drei Körper doch viele Ähnlichkeiten, namentlich darin, daß ebenso wie Dimethylpiperidin Dimethylconiin Jod addiert. Das Jodür desselben, $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{NJ}$, hat F. 184° u. wird durch Schütteln mit Chlorsilber in ein Chlorjodür, $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{NJCl}$, verwandelt, welches rechtsdrehend ist. Die Analogie der drei Dimethylderivate trotz der durch die VAN'T HOFF'sche Theorie geforderten Verschiedenheit ihrer Formeln könnte an der Gültigkeit dieser Theorie Zweifel erwecken; die Vf. halten die Theorie aber im Gegensatz zu BAEYER für zu fest begründet, als daß die Schwierigkeiten der Deutung einzelner Beobachtungen dieselbe erschüttern könnten. — Eine Trennung des Dimethylpiperidins in optisch-aktive Isomere durch fraktionierte Krystallisation des Bitartrats herbeizuführen, gelang nicht; es ist also auch hierdurch unwahrscheinlich gemacht, daß Dimethylpiperidin ein asymmetrisches C-Atom enthält. (LIEBIG's ANN. 279. 344—66. 3/7.)

BODLÄNDER.

Leon Lilienfeld, Proteinähnliche Substanzen. Wenn man Glykokoll in Äthylalkohol suspendiert und HCl einleitet, so erhält man nach CURTIUS und GÖBEL (88. 516) den salzsauren Glykokolläthylester, aus dem sich durch Silberoxyd der freie Ester, eine sehr unbeständige Fl., darstellen läßt. Überläßt man denselben sich selbst, so spaltet er sich zum Teil in A. u. Glykokollanhydrid, $\text{CO} < \begin{smallmatrix} \text{NH}.\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2.\text{NH} \end{smallmatrix} > \text{CO}$, daneben aber entsteht noch eine feste Base, welche die Biuretreaktion giebt. Zur Darstellung dieser Base hat Vf. einen anderen Weg eingeschlagen, nämlich die innere Kondensation des Glykokolläthylesters mit Kaliumdisulfat. Wenn man nämlich den Ester mit diesem Salze längere Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, so ist die Rk. vollzogen, und die Fl. ist zu einer festen, rötlich gefärbten M. erstarrt, die mit FEHLING'scher Lsg. die Biuretreaktion giebt. Die Reinigung der Base ist nicht ganz leicht, indes gelang es Vf., eine krystallisierte Substanz mit der Formel $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_4$ zu isolieren, die indes noch nicht die der freien Base, sondern die des kohlensauren Salzes derselben ist. Vf. hält die freie Base für *Biuretdimethylen*, $\text{NH} < \begin{smallmatrix} \text{CONH}_2.\text{CH}_2 \\ \text{CONH}_2.\text{CH}_2 \end{smallmatrix} >$, woraus sich auch die Biuretreaktion erklären würde.

Wenn man nun diesen Körper oder richtiger sein CO_2 -Salz mit W. erhitzt, so erfolgt, wie schon CURTIUS und GÖBEL berichteten, eine ganz merkwürdige Umwandlung. Es beginnt eine flockige Ausscheidung eines Körpers, der nach dem Abfiltrieren eine leimige Gallerte bildet, die nach dem Trocknen wie Leim zusammenschrumpft. Die trockene Substanz ist in W. kaum mehr l., quillt aber in demselben stark auf, ganz wie Leim. Mit CuSO_4 u. NaOH giebt die Substanz Violettfärbung. Man kommt also zu einer gallertigen Substanz, die in hohem Maße an Glutin er-

innert, sie ist in A. unl., in verd. HCl ebenfalls unl., l. sich dagegen leicht in Pepsin-HCl. Merkwürdigerweise stimmt auch die Analyse (I) leidlich mit der des Leims aus Hirschhorn (II) nach MULDER:

I	48,54 C	6,47 H	18,72 N
II	49,31 C	6,35 H	18,57 N.

Indes verwahrt sich Vf. ausdrücklich dagegen, daß er etwa seine Substanz für Leim halte. Vf. hat auch aus Leucin, Tyrosin und Asparaginsäure die entsprechenden Ester dargestellt. Der Ester des Leucins ist eine hellgelbe Fl. von unangenehmem Geruch, der des Tyrosins ist fest u. krystallisiert, der der Asparaginsäure ist schon von CURTIUS dargestellt. Wenn man nun diese Ester mit der oben erwähnten Base kondensiert, so erhält man Verb., die sehr an Proteinkörper erinnern, sie zeigen Biuretreaktion, MILLON's Rk., Xanthoproteinreaktion, Fällbarkeit durch Sättigung mit NaCl, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, Fällbarkeit durch Phosphorwolframsäure, Verdaulichkeit in Pepsin-HCl, Unlöslichkeit in A. (Du BOIS-REYMOND's Arch. 1894. 383—86. 27/7. [13/4.*]) SACHSSE.

Ph. Barbier u. L. Bouveault, Pelargoniumöl. Nach BERTRAM u. GILDEMEISTER (94. I. 742) sind die drei Alkohole: Lemonol (Geraniol) aus dem Öle von Andropogon Schoenanthus, der A. $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ aus Pelargoniumöl u. Rhodinol aus Rosenöl identisch. Vff. glauben, daß hier ein Irrtum vorliegt, wenigstens was das Pelargoniumöl anlangt. Wenn man Pelargoniumöl im Vakuum destilliert, so geht die Hauptmasse zwischen 90—125° über. Das Thermometer steigt regelmässig u. bleibt nur bei 115° längere Zeit stehen. Die Unters. der Vff. beziehen sich namentlich auf die zwischen 80—100° und die zwischen 115—116° übergehenden Fraktionen. Beide besitzen dieselbe Zus., die der Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ entspricht; die Hauptportion, K. 115—116°, hat ein D_0 0,8866 und eine Ablenkung von $-12^\circ 28'$ bei einer Dicke der Schicht von 20 cm. Die Verb. ist farblos, ölig u. riecht stark nach Rosen, Vff. nennen sie einstweilen Rhodinol aus Pelargonium. Mit Essigsäureanhydrid erhält man damit ein fl. Acetat, K. 120° unter 10 mm Druck, das beim Verseifen Rhodinol regeneriert. Dieses gereinigte Rhodinol hat einen weniger starken, aber angenehmeren Geruch als der ursprüngliche Körper, D_0 0,8826. Die Ablenkung ist auf $7^\circ 12'$ gesunken.

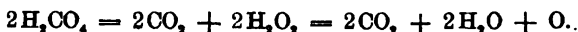
Die zwischen 80—100° sd. Portion hat die größte Ähnlichkeit mit dem Licareol. Um zu sehen, ob sie sich auch wie dieses verhält, wurde sie mit Essigsäureanhydrid behandelt. Hierbei entstand eine beträchtliche Menge eines bei 60—80° im Vakuum sd. KW-stoffes u. ein Essigsäureäther, der ungefähr bei 120° sd., aber die Hälfte der Substanz war überhaupt nicht angegriffen. Dieselbe bestand aus einem Gemisch zweier Ketone, das eine gesättigt $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$, identisch oder isomer mit dem Menthon, das andere nicht gesättigt $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$, über dessen Konstitution nichts weiter ausgesagt werden kann, das aber verschieden von dem Pulegon zu sein scheint. Das Gemisch beider Körper giebt bei der Oxydation Dimethylketon und β -Methyladipinsäure, $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_4$, F. 84°. Der A., der diese Ketone begleitet und durch Essigsäureanhydrid in Acetat umgewandelt wurde, ist eine farblose Fl., die unter 10 mm bei 89° sd. u. D_0 0,8820 zeigt.

Die Säuren aus den alkalischen Legg., die man bei der Verseifung des rohen Pelargoniumöls gewonnen hat, bestehen aus einem Gemisch von Essigsäure, Isobuttersäure, Isovaleriansäure, Tiglinsäure u. einer Säure von dem K. 250°, wahrscheinlich $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{CO}_2\text{H}$. Alle diese Säuren sind im Pelargoniumöle als Äther enthalten. Vff. haben außerdem noch eine stark blau gefärbte Substanz, K. 165—170° unter 10 mm, und eine krystallinische Substanz, F. 63°, aufgefunden, die sich wie das Stearopten des Rosenöls zu verhalten scheint. Die Hauptschubstanz im Pelargoniumöl ist das Rhodinol, das den Gegenstand späterer Mitteilungen der Vff. bilden wird. (C. r. 119. 281—84. [23/7.*])

SACHSSE.

Physiologische Chemie.

A. Bach, Vorkommen von Wasserstoffsuperoxyd in grünen Pflanzen. In einer früheren Mitteilung (93. II. 93) hat Vf. über die Reduktion der CO_2 bei der Assimilation eine neue Hypothese ausgesprochen. Er nahm an, daß 3 Mol. Kohlensäure CH_2O_2 , dabei 1 Mol. Formaldehyd und 2 Mol. *Perkohlensäure*, CH_2O_3 , geben, u. daß diese dann in CO_2 und Wasserstoffsuperoxyd und dann sofort weiter in Sauerstoff und W. zerfällt:



Die Auffindung dieses als intermediäres Prod. auftretenden Superoxyds wäre demnach von großer Wichtigkeit. Vf. hat daher zunächst die sämtlichen zur Nachweisung des Superoxyds empfohlenen Rkk. einer kritischen Prüfung unterworfen, die zu dem Ergebnis führte, daß keines der gewöhnlichen Reagenzien einen sicheren u. unbestreitbaren Nachweis des Superoxyds in den Pflanzen gestattet, und daß man deshalb das Vorkommen des Superoxyds weder beweisen, noch mit Entschiedenheit ableugnen kann. (C. r. 119. 286—88. [23/7.*])

SACHSSE.

A. Etard, Das Vorkommen mehrerer bestimmter Chlorophylle in derselben Pflanzenart. Vf. benutzte zu seiner Arbeit nur die Luzerne. In dem Extrakte dieser Pflanze sowohl durch Schwefelkohlenstoff, wie durch A. konnte Vf. vier bestimmte Chlorophylle isolieren, die auch analysiert wurden. Von diesen vier Farbstoffen beschreibt Vf. zunächst einen. Dieses Chlorophyll ist amorph, von weicher Konsistenz, bläulichem Reflex und stark färbend. Es ist l. in Schwefelkohlenstoff und unl. in W., frei von allen in W. l. Stoffen, wie Tannin, Gummi, Glykosen, vegetabilischen Säuren. Es ist unl. in Pentan und enthält weder Fette, noch Fettsäuren. Der Aschegehalt beträgt nur 0,88%. Das Chlorophyll ist auch unl. in konz. Kalilauge, l. sich aber in sehr verd. Alkalien und wird aus dieser Lsg. durch Säuren u. selbst durch Kochsalz gefällt. In der Lsg. des Chlorophylls in Ammoniak und Kali erfolgt mit Silbernitrat die Bildung eines Spiegels an den Gefäßwandungen, wenn man im Wasserbade erhitzt. Vf. nennt dieses Chlorophyll α -Medicagophyll, sein Molekulargewicht, in eisigsaurer Lsg. nach **RAOULT** bestimmt, ergab 425. Die Formel $\text{C}_{52}\text{H}_{44}\text{NO}_6$ hat das Molekulargewicht 459. (C. r. 119. 289—91. [23/7.*])

SACHSSE.

König, Über die Nährstoffaufnahme der Pflanzen. Ein Bodengemisch, welches zu 84% aus ziemlich reinem Sand (0,40% CaO , 0,15% MgO , 0,55% SO_2 , 0,55 Fe_2O_3) und aus 2,5% Humus, 2,5% Eisenoxydhydrat, 0,7% Thonerdehydrat und 10% Thon bestand, wurde, abgesehen von einer Versuchsreihe, bei welcher Nährstoffe nicht zugesetzt wurden, in fünf anderen Reihen mit 0,1% Kali, 0,075% Phosphorsäure und 0,028% Stickstoff vermischt, u. zwar wurden diese Nährstoffe teils in wasserlöslicher, teils in unlöslicher Form gegeben. Dieselben wurden in einer Abteilung bereits im Herbst zugemischt, während in einer zweiten Abteilung, in der nur 82% des Bodens aus obigem Sande bestanden und 2% Sand durch Zeolithe ersetzt worden waren, die Mischung von Boden und Dünger erst im darauffolgenden Frühjahr stattfand. Als Versuchspflanze diente im ersten Jahre Gerste, im zweiten Jahre Bohnen. Die Entwicklung der Pflanzen in den einzelnen Reihen entsprach im ersten Jahr (Gerste) der gegebenen Menge löslicher Nährstoffe, während im zweiten Jahre (Bohnen) das umgekehrte Verhältnis statt hatte. Vf. will hieraus vorläufig noch keine Folgerungen ziehen. (Verh. d. Vers. deutsch. Ntf. u. Ärzte 1893. II. 122—24. September 1893. Münster.)

MEYER.

Th. W. Engelmann, *Die Sauerstoffausscheidung chromophyllhaltiger Zellen im Lichte bei Anwendung der Bakterienmethode*. Der Hauptzweck der vorliegenden Arbeit besteht in der Veröffentlichung bildlicher Darstellungen der Erscheinungen, die bei Anwendung der Methode Vfs. (vgl. 81. 561) beobachtet werden. Die That-sachen und Gesetze, welche durch die Darstellungen anschaulich gemacht werden, sind die folgenden: Grüne Pflanzenzellen können im Lichte O entwickeln. Die Größe dieser O-Entwicklung nimmt innerhalb weiter Grenzen mit der Stärke der Beleuchtung zu. Die O-Entwicklung beginnt sofort mit Einw. des Lichtes u. hört bei Verdunkelung augenblicklich auf. Die benutzten Bakterien brauchen zu ihren Ortsbewegungen in jedem Augenblicke freien O. Die Geschwindigkeit ihrer Bewegungen wächst innerhalb weiter Grenzen mit der Größe der herrschenden O-Spannung. Sinkt die O-Spannung unter einen bestimmten Wert, so hören die Bewegungen vollständig auf, um bei Wiederwachsen des O-Druckes wieder zu erwachen. Die Richtung der Ortsbewegungen der Bakterien wird durch die Verteilung der O-Spannungen beeinflusst. (PFLÜGER's Arch. 57. 375—86. 20/7.) SACHSSE.

A. Hansen, *Stoffbildung bei den Meeresalgen*. Nach den Beobachtungen des Vfs. erzeugen die Phaephyceen bei der Assimilation keine Stärke, sondern Fett. Die Zellen der inneren Zellschicht, die Markzellen, dienen als Speichergewebe, von wo aus sich die Bewegung des Fettes nach den Orten des Verbrauchs beobachten ließe. In geringer Menge ließen sich auch Kohlehydrate nachweisen, indes fand die Reduktion der Fehling'schen Lag. nur in den Chlorophyllzellen statt, nicht aber in den Markzellen. Bei den Florideen scheinen die Verhältnisse der Stoffbildung komplizierter zu sein. Die Natur der Assimilate konnte hier nicht genauer ermittelt werden. Eine stärkeähnliche Substanz konnte nur bei der kleinen Florideenspezies *Gracilaria dura* nachgewiesen werden, die, abgesehen von ihrer Löslichkeit in A., dem Glykogen am nächsten zu stehen schien. Das Florideenrot ist nach dem Vf. wohl die Eiweißverbindung eines Farbstoffes, ähnlich wie das Hämoglobin, und ist als Atmungspigment aufzufassen. Manche Florideen sind fast grün und wachsen dann immer nahe an der Oberfläche, während mit größerer Tiefe eine Zunahme des roten Farbstoffes auftritt, der hier als Atmungspigment den im W. gel. O anzieht. (Mitteilungen der zool. Stat. zu Neapel 11. 254; BIED. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. 23. 544 bis 545. August.) SACHSSE.

J. Reinke, *Die Abhängigkeit des Ergrünens von der Wellenlänge des Lichtes*. Alle leuchtenden Strahlen des Spektrums zwischen den FRAUNHOFER'schen Linien A und H können etioliierte Keimlinge zum Ergrünen bringen, doch in verschiedenem Maße. Die Strahlen zwischen B und D sind bei C am wirksamsten. Bei den vom Vf. angewandten Lichtstärken vermochten die ultraroten und ultravioletten Strahlen das Ergrünen nicht hervorzubringen. Die Kurve der Wirksamkeit der Strahlen beim Ergrünen fällt nicht zusammen mit der Absorptionskurve des Etiolins. Vf. hält das Etiolin nicht für die Muttersubstanz des Chlorophylls, die durch direkte oder indirekte Einw. des Lichtes in Chlorophyll übergeführt würde, sondern nimmt besonders mit Rücksicht darauf, daß das Ergrünen in schwächerem Lichte rascher vor sich geht, als im intensiveren Lichte, ein neben dem Etiolin vorhandenes Chromogen an, das zu Chlorophyll oxydiert werde, während bei zu intensivem Lichte die weitere Oxydation das entstandene Chlorophyll zerstöre. (Sitzungsber. d. Berl. Akad. d. Wiss. 1893. 527; BIED. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. 23. 543. August.) SACHSSE.

A. Amm, *Die intramolekulare Atmung der Pflanzen*. Das Temperaturminimum für die intramolekulare Atmung der Pflanzen liegt ebenso wie dasjenige für die normale Atmung einige Grade unter 0°. Die Steigerung der intramolekularen Atmungsgröße ist nicht proportional mit der Temperaturerhöhung. Bei Weizen- und Lupinenkeimlingen ist das Temperaturoptimum bei 40° und fällt mit dem Optimum für normale

Atmung zusammen. Ein Temperaturmaximum läßt sich für die intramolekulare Atmung nicht feststellen, da die Pflanze bei O-Abschluß durch höhere Temperatur zu Grunde geht. Das Zuwachsmaximum für die intramolekulare Atmung liegt für Lupinen- und Weizenkeimlinge bei 40° und, abgesehen von einigen Unregelmäßigkeiten, erhebt sich die den Zuwachs der Atmungsgröße darstellende Kurve allmählich bis 40°, um dann ziemlich steil abzufallen, während für die normale Atmung die Zuwachsmaxima bei erheblich tieferen Temperaturen, 25—30°, liegen. Die Abhängigkeit der intramolekularen Atmungsintensität von der Temperatur stellte sich bei den verschiedenen Versuchspflanzen übereinstimmend durch im großen und ganzen gegen die Abscissenaxe konvexe Kurven dar, während die von CLAUSEN für die normale Atmung festgestellten Kurven zunächst im unteren Teile konvex, im oberen konkav gerichtet sind. Während der normalen Atmung findet eine viel ausgiebigere CO₂-Produktion statt, als während der intramolekularen Atmung. Das Verhältnis der normalen und intramolekularen Atmung ist mit wechselnder Temperatur ein ungleiches; es bleibt auch bei verschiedenen Entwicklungsstadien derselben Spezies nicht konstant. Die intramolekulare Atmung steht nicht im Zusammenhang mit dem Absterben der Pflanzen. (PRINGSHEIM's Jahrb. f. wiss. Bot. 25. 1; BIED. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. 23. 541—42. August.) SACHSSE.

J. P. Lott, *Die Aufnahme freien Stickstoffs durch den Senf*. Vf. hat Vers. angestellt, um die hier und da aufgestellte Behauptung, auch der Senf könne bemerkenswerte Mengen von freiem N aufnehmen, auf ihre Richtigkeit zu prüfen. Als Hauptresultat giebt Vf. an, daß sowohl der weiße, wie der schwarze Senf bei Abwesenheit von gebundenem N durchaus nicht gedeihen kann. (U. St. Department of agriculture. Bull. Nr. 18; BIED. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. 23. 534—37. Aug.) SACHSSE.

Em. Bourquelot, *Über das Vorkommen und Verschwinden der Trehalose im Lactarius piperatus Scop.* Frisch gesammelte Pilze enthielten beträchtliche Mengen Trehalose, nach dem Trocknen war keine Spur davon mehr nachzuweisen. Vers. ergaben, daß nicht das Austrocknen an sich die Umwandlung der Trehalose in Mannit bedingt, sondern vielmehr das Weiterleben des Pilzes nach dem Einsammeln. Durch das Weiterleben nach dem Sammeln verschwindet die Trehalose in kurzer Zeit, ebenso wie sie auch in den älteren Individuen verschwindet, deren Wachstum im Boden nicht gestört wird. Es wird hierdurch erklärlich, daß ältere Forscher (BRACONNOT, KNOP und SCHNEIDERMAN, BOLLEY) nur Mannit nachgewiesen haben. Zur Konservierung der Trehalose empfiehlt Vf. Chlf. Nach 16 stdg. Verweilen in Chlf.-Dämpfen fanden sich neben Trehalose nur sehr geringe Spuren von Mannit vor. (Bull. de la Soc. mycol. de France 7. 5; Apoth.-Ztg. 9. Rep. 563.) HEFELMANN.

Em. Bourquelot, *Über den Zeitpunkt des Auftretens der Trehalose in den Pilzen.* Die Unters. erstrecken sich auf folgende Pilze: Sclerotinia tuberosa, Phallus impudicus L., Boletus Satanas Lenz u. Sterigmatocystis nigra V. TIEGH. Bei Arten, deren Vegetation vom Moment des Keimens der Sporen ohne Unterbrechung weitergeht, bildet sich nur zur Zeit der Sporenerzeugung eine bemerkenswerte Menge Trehalose. Im scheinbaren Widerspruch mit dieser Thatsache steht es, daß man die Trehalose nur in jungen Pilzen findet; allein bei diesen Arten tritt die Sporenbildung stets schon sehr frühzeitig ein. Pilze, welche zu einem gewissen Zeitpunkte ein Sclerotium bilden, um zur Fruchtbildung günstige Bedingungen abzuwarten, zeigen verwickeltere Verhältnisse. Sclerotinia tuberosa verhält sich wie die vorige Klasse von Pilzen, bei Claviceps purp. entwickelt dagegen schon das Sclerotium im Ruhezustand erhebliche Mengen Trehalose. Jedenfalls entwickelt sich diese Zuckerart auf Kosten einer Speichersubstanz der Gewebe, als welche Vf. auf Grund der Vegetationsbedingungen von Aspergillus auf RAULIN'scher Fl. ein den Dextrinen analoges Kohle-

hydrat ansprechen möchte. (Bull. de la Soc. mycol. de France 9. 11; Apoth.-Ztg. 9. Rep. 564.) HEFELMANN.

Klien, *Über den Wirkungswert verschiedener Phosphate auf die Entwicklung der Haferpflanze in Nährstofflösung.* Durch Wasserkulturen, sowie durch Feldverss. sollte bei Hafer nachgewiesen werden, ob die belgischen Phosphatmehle, sowie leimarmes Knochenmehl ähnlich wirken wie Superphosphat, phosphorsaures Kali und Thomasphosphatmehl. Die Pflanzen wurden in Nährstofflösungen, die eine Konzentration von anfänglich $\frac{1}{2}$ pro Mille und später von 1 pro Mille hatten, in Gläsern von 750 ccm Inhalt gezogen. Jedes Gefäß erhielt 0,05 g P_2O_5 . Die betreffenden Mehle wiesen gleiche Feinheit auf. Die Lösungen wurden wöchentlich erneuert. Es stellte sich heraus, daß Superphosphat, phosphorsaures Kali und Thomasphosphatmehl sehr gute Resultate lieferten, daß dagegen die mit leimarmem Knochenmehl und mit Phosphatmehl versehenen Pflanzen im Wachstum zurückblieben. Die Feldversuche fielen fast durchweg im gleichen Sinne aus. Es läßt sich aus diesen Ergebnissen die Richtschnur ableiten, daß die Landwirte bei Ankauf von Phosphatmehl besondere Vorsicht walten lassen sollen. (Verh. d. Vers. deutsch. Ntf. u. Ärzte 1893 II. 124—25. Sept. 1893. Königsberg i. P.) MEYER.

Hittcher, *Untersuchung der Milch von 16 einzelnen Kühen der Herde Kleinhof-Tapiaw.* Die Unters. ergab besonders folgende wertvolle Resultate: 1. Der Gehalt der Milch an Fett steht häufig nicht im umgekehrten Verhältnis der von den einzelnen Kühen gelieferten Milchmenge. 2. Der Gehalt der Milch an Fett wird durch alle die Milchabsonderung beeinflussenden Umstände in höherem Grade verändert, als der Gehalt an anderen festen Milchbestandteilen. 3. Die Art der Milchsekretion pflegt in hohem Grade vererbt zu werden. Es folgen dann eine größere Anzahl von Mitteilungen über Qualität und Quantität der von einzelnen Kühen ermolkenen Milch, die zumeist den oben erwähnten zweiten Punkt erläutern. (Milch-Ztg. 1893. 849; BIED. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. 23. 519—20. August.) SACHSSE.

Angelo Pugliese, *Die Elimination des Phenols bei hungernden Tieren.* Bei hungernden Tieren steigt die Oxydation des Phenols mit dem Steigen der Temperatur des Organismus, sie erfährt manchmal auch eine beträchtliche Steigerung in dem letzten Stadium der Erschöpfung. Die Menge des freien, mit dem Harne ausgeschiedenen Phenols ist um so geringer, je größer die Menge des oxydierten Phenols ist. Mit Schwefelsäure können sich große Mengen von Phenol verbinden, wenn das Phenol langsam absorbiert wird. Von einem gewissen Zeitpunkte des Hungerns an nimmt die Verb. des Phenols mit der Schwefelsäure nach und nach immer mehr ab bis zum Tode des Tieres. (Annali Chim. Farm. 20. 3—36. Juli.) SACHSSE.

Otto Frank, *Fettresorption.* Vf. bringt eine Fortsetzung und Bestätigung seiner früheren Arbeit (93. I. 263) und der daraus gezogenen Schlusfolgerungen. (DU BOIS-REYMOND's Arch. 1894. 297—308. 27/7. Leipzig. Physiol. Inst.) SACHSSE.

Martin Krüger, *Die Ausscheidung der Harnsäure und der sogenannten Xanthinstoffe.* Vf. hat die Fällbarkeit dieser Stoffe durch Kupfersulfat und Na-Disulfit (vgl. 93. II. 986) einer weiteren Unters. unterworfen. Die Rk. kann z. B. für das Adenin nach folgender Gleichung verlaufend gedacht werden:



Adenin und Hypoxanthin werden besonders leicht und fast quantitativ gefällt, wenn man die h. Legg. der Basen mit Cu-Sulfat und Na-Disulfit versetzt. Die Löslichkeit des Adenins und Hypoxanthins entspricht in Form der Kupferoxydulverb. 1 : 200 000, bzw. 1 : 250 000 Tln. h. W., die Fällung der Harnsäure ist noch vollständiger, und die Löslichkeit der Kupferoxydulverb. ist 1 : 560 000 h. W. Es lag

nahe, auf dieses Verhalten der Harnsäure eine Methode zur Bestimmung derselben im Harn zu gründen, indes zeigte sich, daß mit Hilfe dieses Verfahrens im Durchschnitt 20,6% N mehr gefällt wurden, als nach der LUDWIG-SALKOWSKI'schen Methode der Harnsäurebestimmung. Da an der Genauigkeit dieser Methode nicht zu zweifeln ist, so muß man die Differenz auf die Mitfällung von Sarkin- u. Xanthinbasen durch die Kupfermethode schieben. Hiermit ist ein Verf. zur Bestimmung der Sarkin- und Xanthinbasen im Harn gegeben. In einem Teile des Harns bestimmt man den durch Kupfersulfat und Na-Disulfid fällbaren N, in einem zweiten den Harnsäurestickstoff nach LUDWIG-SALKOWSKI. Die Differenz giebt den in Form der genannten Basen ausgeschiedenen N an.

Zur Ausführung der Bestimmung werden 100 ccm Harn zum Sieden erhitzt, alsdann mit 10 ccm der käuflichen gesättigten Na-Disulfidlg. und 10 ccm 13%iger Cu-Sulfatlg. versetzt. Alsdann erhitzt man noch einmal zum Sd. und giebt 5 ccm 10%ige Bariumchloridlg. hinzu. Das Gemisch läßt man 2 Stdn. stehen, filtriert die Fl. durch ein Faltenfilter, wäscht den Nd. fünfmal mit h. W. und bestimmt den N-Gehalt nach KJELDAHL. Ist z. B. nach dieser Methode in 100 ccm Harn 0,0273 g N gefunden worden, und nach LUDWIG-SALKOWSKI 0,0217, so giebt die Differenz 0,0056 g den in Form von Basen mit 100 ccm Harn ausgeschiedenen N an, und $0,0217 : 0,0056 = 3,9 : 1$ das Verhältnis von Harnsäure-N : Basen-N. Dieser Quotient ist im Mittel aus elf an normalen Harnen angestellten Analysen zu 3,82 gefunden worden. In einem Falle von Leukämie fand während des ganzen Verlaufes der Krankheit, verglichen mit normalem Harn, eine bedeutende Vermehrung der Harnsäure- und der Basenstickstoffausscheidung statt. (DU BOIS-REYMOND's Arch. 1894. 374—78. 27/7. [13/4.*]) SACHSSE.

Jacob, Harnsäure, Xanthinbasen und Leukocytose bei Leukämie. Im engsten Anschluß an die vorstehende Abhandlung von KRÜGER macht Vf. weitere Mitteilungen über den wahrscheinlichsten Zusammenhang zwischen Leukocytose, Harnsäure- und Xanthinbasenausscheidung. (DU BOIS-REYMOND's Arch. 1894. 378—82. 27/7. [13/4.*]) SACHSSE.

William John Smith, Die Schwefelsäurebildung im Organismus. Die einzigen der vom Vf. unters. schwefelhaltigen, organischen Substanzen (vgl. 94. I. 595), deren Schwefel bei dem Durchgang durch den Organismus wesentlich zu Schwefelsäure oxydiert wurde, sind die Thiosäuren. Die Sulfosäuren, die sich von den Thiosäuren dadurch unterscheiden, daß der Schwefel darin 6- statt 2-wertig ist, und daß seine Affinitäten mit C, OH u. O statt C u. H gesättigt sind, werden in der Regel im Körper nicht oxydiert. Mit Isäthionsäure (Oxyäthylsulfosäure) aber fand SALKOWSKY eine Zunahme von Schwefelsäure. Da diese Substanz als eine Sulfosäure eine Ausnahme bildet, so hat Vf. damit einen Vers. gemacht, um die Oxydation des S derselben mit derjenigen der Thiosäuren und der anderen SH-haltigen Körper zu vergleichen, wenn alle in ziemlich gleichen Dosen eingeführt werden. Dieser Vers. ergab, daß 19,7% des in Form der Isäthionsäure absorbierten Schwefels zu Schwefelsäure oxydiert wurden.

Obwohl sämtliche Thiosäuren eine SH-Gruppe enthalten, so hat diese Gruppe nicht in allen dieselbe Stelle. Aus theoretischen Gründen erschien es namentlich dem Vf. höchst unwahrscheinlich, daß Mercaptane der Formel $C_nH_{n+1}HS$ der bei den Thiosäuren beobachteten Regel folgen würden, nach der Substanzen, die eine SH-Gruppe enthalten, beim Durchgang durch den Organismus Schwefelsäure liefern. Es wurde daher zunächst ein Vers. mit Na-Äthylmercaptid, C_2H_5SNa , angestellt, der indes gegen die Erwartung eine deutliche Vermehrung der Schwefelsäure ergab. (PFLÜGER's Arch. 57. 418—26. 20/7. Hannover. Tierärztl. Hochschule.) SACHSSE.

L. Kny, *Die physiologische Bedeutung des Anthocyans*. Nach KERNER bildet das Anthocyan in den Vegetationsorganen einen Schutz des Chlorophylls, das es vor Zers. durch das Licht bewahrt, oder es vermittelt an der Unterseite der Blätter die Umwandlung der durchgedrungenen Lichtstrahlen in Wärmestrahlen. Vf. hat beide Annahmen einer Prüfung unterworfen. Zu diesem Zwecke wurde eine alkoholische Chlorophylllg. einmal unter dem Schutze des roten (anthocyanhaltigen) Dekokts der Wurzel der roten Rübe, das andere Mal hinter dem weißen Dekokt der Wurzel der gewöhnlichen Rübe dem Lichte ausgesetzt. Hinter dem farblosen Dekokt wurde die Chlorophylllösung zweifellos früher misfarbig, und die rote Leg. hielt daher die Zers. des Chlorophylls auf im Einklange mit der oben erwähnten ersten Vermutung KERNER's. An Blättern der Buche, Hasel, Berberitze, Ahorn, Kohl, *Dracæna ferrea*, *Canna indica*, Runkelrübe wurde die Umwandlung von Lichtstrahlen in Wärmestrahlen ferner dadurch nachgewiesen, daß von den roten und grünen Blättern der Varietäten derselben Spezies gleiche Mengen hinter einer Schicht Alaunlg., welche bekanntlich die Wärmestrahlen absorbiert, belichtet wurden, wobei die Temperatur der Blätter bestimmt wurde. Bei der Mehrzahl der untersuchten Arten trat die Fähigkeit des Anthocyans, leuchtende Sonnenstrahlen in Wärme umzuwandeln, unzweideutig dadurch hervor, daß kurze Zeit nach beginnender Besonnung in dem mit roten Blättern gefüllten Gefäße gegenüber dem mit grünen gefüllten eine stärkere Erhöhung der Temperatur eingetreten war. Die Differenz betrug im Maximum 4°. (Naturw. Rundschau 1893. 620; DU BOIS-REYMOND's Arch. 23. 546—47. August.)
SACHSSE.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

L. Schmelck, *Die Verunreinigungen u. Bakterien der Marktmilch in Christiania*. 6 Stunden nach dem Melken zeigte die Milch aus 50 Molkereien im August und November 1893 folgende Gehalte an Verunreinigungen und Bakterien:

	Schmutz			Bakterien		
	Milligramme pro Liter			Zahl pro Kubikzentimeter		
	Min.	Max.	Mittel	Min.	Max.	Mittel
August 1893 . .	3	36	11	300 000	45 000 000	2 800 000
November 1893 .	3	30	10	160 000	6 400 000	1 500 000

Im August ergaben sich im Mittel 12,08% Trockensubstanz und 3,08% Fett

Im November ergaben sich im Mittel 12,24% Trockensubstanz und 3,16% Fett.

Der Schmutz bestand zumeist aus Kuhexkrementen. Die Augustproben (mittl. Temperatur 15,7° C.) zeigten nach 2—4 Stdn. saure Rk. (Lackmus! D. Ref.), die Novemberproben (mittl. Temperatur —2° C.) erst nach 24 Stunden. (Über ähnliche Resultate hat bereits K. B. LEHMANN auf der Vers. d. d. Ver. f. öffentl. Gesundheitspflege in Leipzig 1891 berichtet. D. Ref.) (Rev. intern. falsific. 7. 185—86. Christiania.)
HEFELMANN.

L. Dokkum, *Über giftige Bestandteile von faulendem Käse*. Durch Ausziehen eines als gesundheitschädlich erkannten Käse mit 2% iger Salzs. und wiederholtes Umlösen aus A. isolierte Vf. eine ptomainartige Substanz von kryst. Struktur, unl. in A., l. in Ä., deren HCl-Salz in schönen Krystallen erhalten werden konnte. Dieselbe besaß ein starkes Reduktionsvermögen, gab mit Alkaloidreagenzien (Pikrins, Jodjodkalium, MAYER's Reagens etc.) Ndd. Einem Froesch unter die Haut gespritzt (0,5 mg), bewirkte sie Lähmungserscheinungen u. nach 1/2 Std. den Tod durch Herzlähmung. Obschon in dem Reduktionsvermögen damit übereinstimmend, scheint das

VAUGHAN'sche „Tyrotoxin“ hiermit doch nicht identisch zu sein, da bei diesem sämtliche Alkaloidrkk. ausbleiben. Vf. schlägt für die von ihm aufgefunden Substanz den Namen *Tyrotoxin* war. (Nederl. Tijdschr. Pharm. 6. 213—16. Juli. Sneek.) **MUHLERT.**

Th. Dieterich, *Zusammensetzung des Bovril*. Der „Bovril“ genannte Fleisch-extrakt enthält nach Vf. neben den eigentlichen Fleischextraktbestandteilen 50—60%, wasserhaltigen Leim, Bindegewebe, Fleischfibrin und Fleischiweiß, im ganzen etwa 25—30% wasserfreie Eiweißsubstanzen. (Z. Nahrungsm. Hyg. 8. 40; Viertelj. Fortschr. Chem. Nahrungsm. 9. 6.) **FROMM.**

Ohlsen, *Die Zusammensetzung und der diätetische Wert der Schlempe-milch*. Die Milch der mit Schlempe gefütterten Kühe zeigt neutrale, zuweilen alkal. Rk. u. wird erst nach 48 Stdn. oder später sauer. Bei der Gerinnung bildet sich ein verhältnismäßig derber Kuchen. Der Nährstoffgehalt schwankt je nach dem Beifutter, der Kalkgehalt der Asche lag bei mehreren Proben unter der Normalzahl. Trotz dieser Resultaten scheint die Schlempe-milch zur Kinderernährung nicht ungeeignet zu sein, und es ergeben sich keine Anhaltspunkte dafür, daß dieselbe bei Säuglingen Verdauungsstörungen oder Rachitis erzeuge. (Molkereiztg. 94. 4; Viertelj. Fortschr. Chem. Nahrungsm. 9. 7.) **FROMM.**

E. Hess, F. Schaffer u. M. Lang, *Über die Wirkungen des Glaubersalzes auf die Beschaffenheit des Euters und der Milch beim Rindvieh*. Vf. warnen vor der Verwendung des Glaubersalzes als Nährstoff oder Verdauungssalz, da nach dessen Gebrauch pathologische Veränderungen am Euter und an der Milch auftreten. Die Milch nimmt einen salzigen Geschmack an, zeigt verminderte Gerinnungsfähigkeit u. Schwankungen im Fettgehalt. (Landw. Jahrb. d. Schweiz. 7. 210—28; Viertelj. Fortschr. Chem. Nahrungsm. 9. 7.) **FROMM.**

Ed. Späth, *Frische und gekochte Milch*. Um zu entscheiden, ob die Milch durch das Abkochen erheblich verändert wird, unters. Vf. frische u. gekochte Milch gleicher Provenienz u. erhält dabei die in der folgenden Tabelle niedergelegten Resultate:

	Ungekochte frische Milch		Gekocht u. zum ursprüngl. Ge- wichte aufgefüllt		Gekocht u. nicht aufgefüllt	
	Probe I	Probe II	Probe I	Probe II	Probe I	Probe II
Laktodensimeter bei 15°	32,4	33,60	32,0	32,75	34,8	35,3
Spez. Gewicht der Milch	1,0324	1,0336	1,032	1,0327	1,0348	1,0353
Spez. Gewicht des Serums	1,03033	1,03055	1,0297	1,0296	1,0320	1,03214
Trockensubstanz	13,03	12,71	12,97	12,37	13,65	13,33
Fett	3,80	3,38	3,74	3,27	3,98	3,54
Fettfreie Trockensubstanz	9,23	9,33	9,23	9,10	9,67	9,79
Milchzucker	5,098	5,16	4,94	5,09	5,21	5,58

Die Milch wird demnach durch das Abkochen nicht wesentlich verändert. (Forschungsber. üb. Lebensm. 1. 343—44. 31/7. Erlangen. Lab. d. k. Unters.-Anstalt.) **FROMM.**

Ed. Späth, *Verfälschung von Kakao*. Das Kakao genannte Prod. bestand aus Mehl, Zucker, Santelholz. Kakao war nur in Spuren vorhanden. (Forschungsber. über Lebensm. 1. 344. 31/7. Erlangen. Lab. d. k. Unters.-Anstalt.) **FROMM.**

Bersch, *Essig*. Vf. berichtet vor der Versammlung österr. Nahrungsmittel-chemiker und Mikroskopiker über das Kapitel Essig und berücksichtigt dabei die Definition des Begriffes u. die Unters. des Essigs. (Forschungsber. üb. Lebensm. 1. 357—58. 31/7. [11/5.*].) **FROMM.**

Wichmann, Bier und Spirituosen. In der Versammlung der österr. Nahrungsmittelchemiker u. Mikroskopiker referiert Vf. über beide Kapitel. Beim *Bier* werden aufgeführt die Definition, die Materialien, die Verfälschungen u. die Gesichtspunkte zur Beurteilung des Bieres. Beim Kapitel *Spirituosen* definiert Vf. die Begriffe Sprit, Spirituosen im allgemeinen und Branntweine, charakterisiert die Vollbranntweine, die versetzten Branntweine, Rosoglios, Façonbranntweine, Liköre, Crèmes, Huiles und Ratafias und bespricht endlich die Unters. der Spirituosen. (Forschungsber. über Lebensm. 1. 353—56. 31/7. [11/5.]*.)

FROMM.

F. Wallenstein u. H. Finck, Über Speisefette. Speisefette sind Fette, welche dem Schweineschmalz in Geruch, Geschmack, Farbe u. F. gleichen sollen. Dieselben bestehen aus harten Komponenten, z. B. Prefstalg, Rinder- oder Hammel-premier-jus, Speisetalg, oder Lard-Stearin und aus weichen Komponenten, Sesamöl, Arachisöl, Cottonöl, von welchen das letztere besonders in Betracht kommt. Ein Gehalt an Talg im Speisefett ist nur durch den mikroskopischen Befund, ein Zusatz von Pflanzenöl mit Sicherheit nur durch die Jodzahl nachzuweisen. Zum absoluten Beweis der Ggw. von Pflanzenölen benutzen Vff. die *Jodzahlen der flüssigen Fettsäuren*, welche über ihre Bleisalze gewonnen werden. Dieselben betragen bei unverfälschten mittel-europäischen Schmalzen niemals mehr als 97, bei pflanzenöhlhaltigen Fetten 100—140 u. darüber. Zur Abscheidung der flüssigen Fettsäuren u. zur Bestimmung der Jodzahl derselben verfahren Vff. wie folgt: 3 g Fett werden mit 30 ccm $\frac{1}{2}$ normal-alkoh. KOH verseift, mit Essigsäure genau neutralisiert und die Lsg. in sd. Bleiacetatlg. gegossen. Die sd. Bleislsg. samt Nd. wird sofort durch kaltes W. gekühlt, wodurch sich die Bleiseife fest an die Wände des Gefäßes ansetzt, so daß die überstehende Fl. abgegossen, und die Seife mit sd. W. gut von überschüssigem Bleisalz befreit werden kann. Die mit Filtrierpapier getrocknete Seife wird in Ä. gelöst und in einer DRECHSEL'schen Gaswaschflasche mit Wasserstoff behandelt. Hierdurch entsteht eine klare, ungefärbte Lsg., während bei Luftzutritt durch Oxydation gefärbte Legg. entstehen. Die filtrierte, ätherische Lsg. wird durch Schütteln mit HCl vom Blei befreit abgezogen, filtriert und in einem Kölbchen im CO₂-Strome eingedunstet. Ein gewogener Teil der rückständigen Ölsäuren wird zur Bestimmung der Jodzahl verwendet. Diese Jodzahlen der fl. Fettsäuren nennen Vff. die inneren oder absoluten Jodzahlen. Je nachdem dieselben über 105 oder unter 96 liegen, ist ein Zusatz von Pflanzenöl positiv erwiesen oder ausgeschlossen. Da amerikanische Schweinefette eine absolute Jodzahl von 103—105 zeigen, so ist bei der Beurteilung von Speisefetten, die eine absolute Jodzahl von 96—105 zeigen, Vorsicht zu beobachten. Die Fragen, welche durch die quantitative Analyse zu lösen sind; nämlich nach dem Prozentgehalt an Cottonöl, nach der Qualität u. der Konsistenz des übrigen, sind nach Vff. durch die innere Jodzahl, die äußere Jodzahl und den mikroskopischen Befund zu beantworten. (Chem.-Ztg. 18. 1189—91. 4/8.)

FROMM.

Fälschungen in England. Am 3. Juli hat die Kommission der Gemeindevertretungen zur Beratung der Nahrungsmittelfälschung ihre erste öffentl. Sitzung abgehalten. H. BRETON THOMAS erwähnte bei dieser Gelegenheit, daß mit Inkrafttreten des englischen Nahrungsgesetzes im Jahre 1875 in 237 Distrikten des Königreichs Untersuchungschemiker amtlich bestellt worden seien. Während früher öfters Menschen durch verfälschte Nahrungsmittel vergiftet wurden, wird das Konsumentenpublikum heute durch minderwertige Ware getäuscht. Während im Jahre 1877 nur 14 706 Nahrungsmittelunterss. ausgeführt wurden, stieg diese Zahl im Vorjahre auf 37 233. Leider wurden in einzelnen Distrikten (Dover und Colchester) gar keine Unterss. angestellt, in einer Reihe anderer Distrikte so wenig, daß die Kontrolle keinen Nutzen gewährte. 1893 wurden 4793 Proben beanstandet, 3174 Fälle weiter verfolgt, u. in 2687 Fällen wurden Strafen, leider in geringer Höhe, verhängt.

Ganz besonders waren der Verfälschung ausgesetzt: Milch, Butter, geistige Getränke, Schweinefett, Kaffee, Pfeffer, Essig, Brot, Senf, Thee, Bier, Mehl, Zuckerwaren, Käse, Zucker, Arrowroot u. Kakao. Milch war am häufigsten, u. zwar durch W. gestreckt; Verfälschung mit Kalk wurde in 15 Jahren nur dreimal beobachtet. Der sechste Teil aller Beanstandungen betraf Butterfälschungen durch W. u. Margarine. 20% der unters. geistigen Getränke waren mit W. verfälscht, von Zusätzen schädlicher Stoffe, wie H_2SO_4 , scheint man abgekommen zu sein. Als „Café français supérieur“ wurde ein 90% Cichorie enthaltendes Prod. verkauft. THOMAS fordert ein Milchregulativ, Kenntlichmachung der abgerahmten Milch u. Festlegung eines höchsten Wassergehaltes für Bier und eines höchsten Salzgehaltes für Butter. (Rev. intern. falsific. 7. 177.)

HEFELMANN.

Florentin Felippone, Fälschungen in Uruguay. Ausländische Weine in Montevideo. Uruguay erzeugt nur minderwertige Weine, so daß man hauptsächlich auf die Einfuhr aus Europa angewiesen ist. Neben reellen Marken werden aber auch große Mengen von Verschnittweinen importiert, die nur scheinbar den Charakter echter Marken tragen. Von diesen führt Vf. einige Analysen an. (Rev. intern. falsific. 7. 177—78. Montevideo. Lab. Vfs.)

HEFELMANN.

T. F. Hanausek, Die Safranfälschungen. Vf. unterscheidet drei Arten von Verfälschungen. 1. Echter entfärbter Safran wird aufgefärbt mit den Farbstoffen der Ringelblume, des Saffors, des Kampecheholzes oder mit Teerfarben, Aurantia, Viktoriaorange, Martiusgelb, Korallin, Roccellin, pikrinsaures Natrium, Fuchsin etc. 2. Der Safran wird beschwert durch Bariumsulfat, Calciumsulfat, Kreide, Borax, Natriumsulfat, Kaliumtartrat, Kochsalz, Ammonnitrat. Da diese Substanzen mit Honig, Sirup oder Öl am Safran befestigt werden, so wird Papier durch derart gefälschten Safran gefettet, was durch unverfälschten nicht geschieht. Im übrigen giebt eine Aschebestimmung Aufschluß. 3. Dem Safran werden ähnliche oder ähnlich gemachte Pflanzenteile beigemischt, so Granatbaumblüten, Blüten der spanischen Golddistel (*Scolymus hispanicus*) u. der Pfingstrose (*Paeonia*), Knoblauch u. Schnittlauchwürzelchen, Grasblätter, Carexhalme, Algenfäden, Staubfäden u. Narben anderer Crocusarten, Perigontteile des Safrans, Blüten der Calendula, des Saffors, Wickenkeimlinge und Maisnarben. Im gepulverten Safran wurden ferner nachgewiesen: Curcuma, Sandelholz, Piment, Paprika. (Aus dem Anhang zu M. KRONFELD's Geschichte des Safrans und seine Kultur in Europa; Viertelj. Fortschr. Chem. Nahrgsm. 9. 49—50.)

FROMM.

Pharmazeutische Chemie.

Adolf Ausländer, Über Bismuthum subnitricum. Die Pharm. Austr. giebt für Bismuth. subnitricum weder Identitätsrk., noch eine Gehaltsprüfung an, sondern beschränkt sich lediglich auf eine Darstellungsvorschrift, welche zudem noch unvollständig und deshalb verbesserungsbedürftig ist. Vf. beweist, daß allein ein Gehalt an Bi_2O_3 von 77—79% den Maßstab für die Beurteilung der vorgeschriebenen Darstellungsweise abgiebt. (Das D. A. B. vermeidet alle Mängel, die Vf. rügt, u. fordert 79—82% Bi_2O_3 . D. Ref.) (Pharm. Post 27. 309—10. Czernowitz. Chem. Lab Univ.)

HEFELMANN.

von Lohr, Über wasserlösliche Kohlenwasserstoffe. Durch Behandlung von Vaselineölen mit komprimiertem Sauerstoff unter Erwärmung hat F. W. KLEVER ein Präparat dargestellt, welches in Gegenwart von Ammoniak mit W. eine sehr beständige Emulsion bildet. Das unter dem Namen *Vasogen* in den Handel gebrachte Öl soll hauptsächlich medizinischen Zwecken dienen, indem es in W. unl. Körper, z. B. Jodoform, welche in dem Öl gelöst sind, bei Behandlung mit W. in Emulsion bringt. Vermöge seiner Emulsionsfähigkeit, die sich auch den tierischen Säften

gegenüber äußert, dient das Vasogen dazu, Jodkalium, Phenole und Quecksilber zur Resorption von der Haut aus oder bei subkutaner Injektion zu bringen. Ein festes Vasogen, welches, ohne zu zerfließen, 50% W. aufnehmen kann, dient als Salbengrundlage. Als Zusatz zum Druckwasser von hydraulischen Maschinen etc. soll das Vasogen das Rosten von Eisenteilen verhindern. (Hamburger Bezirksverein [25/4.*]; Z. angew. Ch. 1894. 443—44. 15/7.)
BODLÄNDER.

S. Rabow, Antispasmin. Dieses Präparat, das *Narceïn-natrium salicylicum* (MERCK) ist nach Vf. nicht als nennenswerte Bereicherung des Arzneischatzes zu betrachten, soweit es sich um seine Anwendung bei Erwachsenen handelt. Ob es sich für die Kinderpraxis als geeignet erweisen wird, müssen weitere Erfahrungen lehren. Das Antispasmin zeigt im allgemeinen die Eigenschaften des Morphiums, nur in weit geringerem Grade, da es etwa 40—50mal schwächer wirkt. Seine Wirkung ist schnell vorübergehend; Angewöhnung an das Mittel findet ungemein schnell statt. Vf. glaubt daher nicht, daß es in der Praxis als Hypnoticum sich Eingang verschaffen wird. Zu seinen Ungunsten sprechen die Unsicherheit des Erfolges, die Größe der erforderlichen Dosis und die Höhe des Preises. (Therap. Monatsh. 8. 217—20. Lausanne)
PROSKAUER.

H. Thoms, Über Laktophenin. Laktophenin ist *Laktyl-p-phenetidin* und wird durch Erhitzen von milchsaurem p-Phenetidin oder von p-Phenetidin mit Milchsäureanhydrid oder Milchsäureestern auf 130—180° erhalten. Formel: $C_6H_4(OC_2H_5)NH.O.C. CH(OH)CH_3$. Als Identitätsärk. können gelten: RITSERT's Chromsäurerk., BERLINER-BLAU's Phenolschwefelsäurerk. und AUTRIETH u. HINSBERG's Salpetersäurerk. Der Milchsäurerest läßt sich derart nachweisen, daß man die Probe mit alkoh. KOH-Lsg. verseift, den A. verjagt, die Fl. mit Ä. ausschüttelt, den Rückstand mit Essigsäure neutralisiert u. die Milchsäure aus ammoniakal. alkoh. Lsg. als Pb- oder Ca-Salz fällt. Vom Phenacetin unterscheidet es sich dadurch, daß es löslicher ist und mit Br-W. eine Fällung giebt, die auf Zusatz von W. wieder verschwindet. — Zur Charakterisierung u. Prüfung des Laktophenins empfiehlt Vf. folgende Fassung: Farb- u. geruchlose, schwach bitter schmeckende, kleine Kryst. vom F. 117,5—118°; l. in 500 Tln. W. bei 15° u. in 55 Tln. sd. W., sowie in 8 Tln. A. von 15°, swl. in Ä. u. PAe. Neutral gegen Lackmus. — Kocht man 0,1 g Laktophenin mit 1 ccm HCl u. verd. darauf mit 10 ccm W. und filtriert nach dem Erkalten, so nimmt die Fl. auf Zusatz von 3 Tropfen H_2CrO_4 -Lsg. eine rubinrote Färbung an. — Reibt man 0,3 g gepulvertes Laktophenin mit 2 ccm HNO_3 , so färbt sich das Gemisch alsbald gelb. Man verd. nach 1 stdg. Einw. mit W. und wäscht auf einem Filter den Rückstand aus; beim Erwärmen desselben mit wenig alkoh. KOH-Lsg. entsteht eine dunkelrotgelbe Fl., die beim Erkalten rote Kryst. von o-Nitrophenetidin, F. 110,5°, abscheidet. — 0,1 g Laktophenin wird in 10 ccm h. W. gel. und die Fl. nach völligem Erkalten filtriert. Br-W. giebt, bis zur Gelbfärbung hinzugefügt, eine starke Trübung, die auf Zusatz von viel W. wieder verschwindet. Konz. H_2SO_4 löse Laktophenin farblos; es verbrenne ohne Rückstand. (Pharm. Centr.-H. 35. 357—58. [Juni.* Pharm. Ges. Berlin.])
HEFELMANN.

A. Petit und A. Fèvre, Über β -Resalgin (β -resorcylsaures Phenyl dimethylpyrazolon). Der als β -Resalgin bezeichnete Körper der Zus. $(C_{11}H_{12}N_2O)_2.C_7H_6O_4$ entsteht durch Zusammenreten von 1 Mol. β -Resorcylsäure mit 2 Mol. Phenyl dimethylpyrazolon. Der Körper bildet farblose, in W. l., bei 115° schm. Nadeln von süßlich-saurem Geschmack. Es scheint, daß die Verb. nicht mit Hilfe der Carboxylgruppe, sondern der Hydroxylgruppen der β -Resorcylsäure zu stande kommt. (Chem.-Ztg. 18. 1094.)
BODLÄNDER.

P. Siedler, Künstlicher Himbeersaft. 5 g Citronensäure in 10 g Himbeeressenz aus frischen Himbeeren und 10 g W. gelöst, werden zu 1000 g reinem Zuckersirup

gefügt und mit 1 g flüssigem Himbeerrot gefärbt. Die rote Farbe ist kein Anilin-abkömmling, sondern scheint Koehenille zu sein. (Apoth.-Ztg. 9. 221; Viertelj. Fortschr. Chem. Nahrungsm. 9. 67.) FROMM.

F. Watta, *Analyse des Arrowroots, der Knollen von Maranta arundinacea*. Der Aschengehalt der feinsten Knollen beträgt 1,219%; die Asche besteht aus 9,73% SiO₂; 12,24% P₂O₅; 6,39% SO₃; 6,48% Cl; 0,22% Fe₂O₃; 0,13% Al₂O₃; 3,18% CaO; 5,39% MgO; 54,06% K₂CO₃; 2,14% Na₂CO₃. Der hohe Kaligehalt dieser Pflanze fällt auf. (Pharm. J. Transact 1894. 624; Viertelj. Fortschr. Chem. Nahrungsm. 9. 151.) FROMM.

Otto Österle, *Pharmakognostische Studien über Guttapercha*. Vf. findet bei der Analyse von Guttapercha *Gutta*, F. 53°, weiß, amorph, (C₁₆H₁₈)_n, *Alban*, C₄₀H₆₄O₂, F. 195°, Fluavil, (C₁₀H₁₆)_n, F. 82–85°, gelb, amorph, *Guttan*, dem Gutta ähnlich, Gerbstoffe, Salze u. zuckerähnliche Verbb. Gutta u. Alban sind die Hauptbestandteile. Fluavil vermindert den Wert der Ware. (Inaug. Diss. Bern 1893; Viertelj. Fortschr. Chem. Nahrungsm. 9. 150–51.) FROMM.

Jeep, *Flüssiger Raffinadezucker*. Vf. analysiert drei nach verschiedenen Patenten dargestellte Prodd. mit folgendem Ergebnis:

	V. SACHSEN- RÖDER und GOTTFRIED Leipzig	Aus der Zuckerfabrik Maingau	Von LANGENLÜTJE in Cöln bei Meissen
D ₁₅ °	1,4160	1,3846	1,3857
Grade BRIX	80,1°	75,3°	75,4°
Rohrzucker	40,02	33,00	34,72
Invertzucker	39,47	36,04	35,04
Wasser und Nichtzucker	20,29	30,92	30,11
Salze	0,22	0,04	0,13
Polarisation vor der Inversion	+28,67	+21,94	+28,0
Polarisation nach der Inversion	—25,35	—25,80	—21,6
Gehalt an ursprünglichem Rohrzucker	80,02	69,2	70,04

Der flüssige Raffinadezucker ist eine 80%ige Lösung von Rohrzucker, der zur Hälfte durch eine organische Säure invertiert ist. (Pharm. Ztg. 39. 238; Viertelj. Fortschr. Chem. Nahrungsm. 9. 57.) FROMM.

J. Pinette, *Zur Beurteilung der Medizinalsüßweine*. Durch die Analyse zahlreicher Süßweine von ungarischer, griechischer, spanischer u. kalifornischer Herkunft auf den Gehalt an Alkohol, zuckerfreiem Extrakt, Mineralstoffen, Kaliumsulfat und Phosphorsäure gelangt der Vf. dazu, Grenzzahlen für Süßweine vorzuschlagen, die von denjenigen abweichen, welche vom Verein schweizerischer analytischer Chemiker aufgestellt worden sind. Der Alkoholgehalt soll, ohne daß eine obere Grenze festgesetzt wird, nicht unter 13% sinken, der Gehalt an zuckerfreiem Extrakt in 100 ccm nicht unter 3 g, an Mineralstoffen nicht unter 0,2 g, an Kaliumsulfat nicht unter 0,3 g, an Phosphorsäure nicht unter 0,04 g in Tokayer Weinen und californischen Portweinen, nicht unter 0,02 g in allen anderen Süßweinen. (Z. angew. Ch. 1894. 433–35. 15/7.) BODLÄNDER.

Jacobus Polak, *Etwas über Gautier-Papier*. Von L. GAUTIER in Lyon wird für therapeutischen Gebrauch ein Jod in naszierendem Zustand entwickelndes Papier in den Handel gebracht. Dasselbe besteht im wesentlichen aus 2 Lagen Filtrier-

papier, deren eine mit Jodkalium- und Kaliumjodatlg., die andere mit einer Lsg. von doppelt schwefels. Kalium imprägniert u. dann getrocknet ist. Durch Befeuchten reagieren die Substanzen aufeinander nach der Gleichung:



Das Papier übt als Pflaster eine vorzügliche Wirkung aus u. ist sehr haltbar. (Nederl. Tijdschr. Pharm. 6. 195—99. Juli.)

MUHLERT.

Agrikulturchemie.

K. Müller, *Die Düngungen und die Düngungskosten in viehlosen Wirtschaften, gegenüber denen in viehhaltenden Wirtschaften.* Vf. hat es sich zur Aufgabe gemacht, die in den viehlosen, bezw. viehschwachen Betrieben vorkommenden Hauptdüngungsweisen und deren Kosten mit der in den viehhaltenden Wirtschaften üblichen Stallmistdüngung in Verb. mit künstlicher Düngung zu vergleichen. Da ein kurzer Auszug aus dieser umfangreichen und wesentlich doch volkswirtschaftliche Fragen berührenden Abhandlung nicht gegeben werden kann, so sei auf das Original verwiesen. (Landw. Jahrb. 23. 167—332. 6/7.)

SACHSSE.

G. Paturel, *Bestimmung des landwirtschaftlichen Wertes verschiedener natürlicher Phosphate.* In der Bretagne gebraucht man hauptsächlich zweierlei Phosphate, einmal Phosphate aus den Schichten der Grünsandsteine, die man Boulonnais nennt, dann Phosphate von der Somme oder Aisne. Die Boulonnais-Phosphate sind etwas teurer als Somme-Phosphate, rechtfertigen aber nicht immer durch den Erfolg ihren höheren Preis. Vf. hat nun das Verhalten beider Arten von Phosphaten geprüft, erstlich gegen den Wurzelsaft, zweitens gegen die Säuren des Bodens, CO_2 und organische Säuren, die in den Moorerden vorkommen. Mit den Wurzeln der Pflanzen hat Vf. den alten Vers. von SACHS wiederholt, nur daß eine kleine Apatitplatte angewandt wurde, und hat bei Buchweizen zahlreiche Korrosionen auf der Platte beobachtet. Dieselbe hatte 45 mg Phosphorsäure verloren. Da Citronensäure weit verbreitet ist, sie kommt auch in den Kartoffeln vor, so brachte Vf. Lsg. dieser Säure mit den beiden Phosphaten in Berührung und bestimmte die Löslichkeit. In jedem Falle wurde das Boulonnais viel stärker gel., als das Sommephosphat. Dabei ist freilich zu bedenken, daß das Sommephosphat viel reicher an Ca-Carbonat ist, als das Boulonnaisphosphat. Vf. versichert indes, daß der Unterschied in der Löslichkeit beider Phosphate in der Citronensäure nicht etwa auf einer teilweisen Sättigung der Citronensäure durch das Carbonat beruhe, sondern daß das entstandene Ca-Citrat ein besonderes Hindernis für die Lsg. des Phosphates in der ungesättigt gebliebenen Säure bilde. Ähnliche Unterschiede wie bei Citronensäure zeigten sich auch in der Löslichkeit beider Phosphate bei Anwendung von Essigsäure u. Kohlensäure. (C. r. 119. 119—22. [2/7.*])

SACHSSE.

E. Sickenberger, *Die nitrathaltigen Thone Oberegypens.* Vf. beschreibt die geologischen und chemischen Verhältnisse desjenigen kochsalzhaltigen Blättermergels, welcher unter dem Namen „Marug“ Verwendung als Düngemittel findet. Der Nitratgehalt des Marug ist großen Schwankungen unterworfen und scheint im frisch angeschnittenen Mergel überhaupt nicht vorhanden zu sein. Erst durch die Einw. der Luft scheint sich der Mergel in einem täglich vorgehenden Prozesse zu nitrifizieren, indem für auftretendes Nitrat Chlorid verschwindet. Diese Nitrifikation ist nicht das Werk von Mikroben, da erstens die Temperaturen zu hoch für deren Existenz sind, und auch durch Experiment die Ggw. derselben ausgeschlossen ist. — Vf. nimmt daher an, daß das Chlornatrium durch das W. der Ndd. gelöst wird, und daß bei den abnormen Temperatur- und Feuchtigkeitsverhältnissen Oberegypens sowohl W.,

wie auch NaCl dissociieren. Das dissociierte W. bildet dann mit dem Stickstoff der Luft einerseits NH_3 und andererseits salpetrige Säure. Das NH_3 verbindet sich mit dem Chlor zu Salmiak, welcher bei der großen Hitze verdunstet, die salpetrige Säure bemächtigt sich des Natriums, um zu Nitrat weiter oxydiert zu werden. — Vf. schlägt vor, den Natronsalpeter an Ort und Stelle zu extrahieren; die Lsg. freiwilliger Verdunstung zu überlassen, u. den Natronsalpeter als solchen in den Handel zu bringen. (Chem.-Ztg. 18. 1157—58. 1/8. Kairo.) FROMM.

J. Crochetelle und J. Dumont, *Einfluss der Chloride auf die Nitrifikation*. Durch frühere Verss. haben Vff. gefunden, daß K-Carbonat und Sulfat die Nitrifikation begünstigen, während Chlorkalium dieselbe verzögert. Bringt man aber Chlorkalium in einen carbonathaltigen Boden, so setzt sich dasselbe um in K-Carbonat und in Chlorcalcium. Es gelangt also das die Nitrifikation begünstigende Alkalicarbonat in den Boden. Wenn nun trotzdem dieser günstige Einfluss des Alkalicarbonats nicht hervortritt, so kann dies nur deshalb sein, weil das gleichzeitig gebildete Chlorcalcium einen schädlichen Einfluss hat. Vff. weisen nun nach, daß in der That Zusatz von Chlorcalcium zu einer nitrifizierenden Erde die Nitrifikation herabsetzt, die sofort wieder mit der früheren Lebhaftigkeit beginnt, wenn das Chlorcalcium ausgewaschen wird. (C. r. 119. 93—96. [2/7.*]) SACHSSE.

E. Wollny, *Die Permeabilität des Bodens für Luft*. Die Permeabilität des Bodens für Luft nimmt mit steigender Temperatur ab, dagegen ist der Feuchtigkeitsgrad der Luft auf die Permeabilität des Bodens ohne Einfluss. Die Permeabilität des Bodens bei verschiedener Höhe der Schicht und bei verschiedenem Drucke wird von verschiedenen Forschern verschieden angegeben. In der Mehrzahl der Fälle fand Vf., daß die durchgegangene Luftmenge dem Drucke proportional und der Höhe der Schicht umgekehrt proportional ist. Diese Proportionalität trifft im allgemeinen zu bei einer Geschwindigkeit von 4,65—5,1 cm pro Sekunde. Beim Überschreiten dieser Grenze nehmen die Luftvolumen in einem geringeren Verhältnis zu, als der Druck; dieses Verhältnis wird um so kleiner, je größer die Geschwindigkeit des Luftstromes ist. Auch bezüglich der Höhe der Schicht findet die Proportionalität bei obiger Geschwindigkeit eine Grenze, bei größeren Geschwindigkeiten nehmen die geförderten Luftmengen in geringerem Verhältnis ab, als die Mächtigkeit der Schicht zunimmt. Dieses Verhältnis wird um so kleiner, je größer die Geschwindigkeit des Luftstromes ist. Die Permeabilität des Bodens nimmt mit der Größe der Bodenelemente zu u. ab. Durch die Überführung in den krümeligen Zustand kann daher die Permeabilität eines Bodens in außerordentlichem Grade erhöht werden. (Forach. aus d. Geb. d. Agrikulturphysik 16. 193; BIED. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. 23. 441—45. Juli.) SACHSSE.

Prove, *Der Stickstoffgehalt der Böden nach dem Anbau verschiedener landwirtschaftlicher Kulturgewächse*. Als Versuchsboden diente ein sandiger, kleeischerer Lehm Boden von bekanntem N-Gehalt. Der Boden, in Zinkgefäßen von 20—21 cm Durchmesser und 20—23 cm Höhe, erhielt pro Kilogramm 0,6 g K-Sulfat und 1 g 16%ig. Superphosphat. Als Kontrollgefäße dienten zwei Gefäße ohne Vegetation, das eine mit Moos bedeckt, das andere unbedeckt, die Versuchsdauer belief sich auf 145 Tage, abfallende Blätter und gereifte Früchte und Samen wurden sorgfältig gesammelt. Nach Beendigung der Verss. wurden die Pflanzen nebst Wurzeln analysiert, von dem Boden nebst darin verbliebenen feinen Wurzeln wurden aus jedem Gefäß 5 Portionen zu 10 g zur N-Bestimmung angewandt. Der Verlauf der Vegetation war verschieden. Der Mais sah ausgesprochen N-hungernd aus, Sommerroggen entwickelte sich langsam und schwächlich, Buchweizen war in Blüte und Reife ungleich. Die übrigen Pflanzen (Buschbohnen, Lupinen, Klee grasgemenge, Pferdebohnen mit Wicken) entwickelten sich normal, einzelne Arten sogar üppig. Die Wurzeln der

Buschbohnen waren frei von Knöllchen, was um so auffälliger war, da der Boden schon Bohnen getragen hatte, aber noch keine Lupinen, die gerade einen reichen Knöllchenansatz zeigten, ebenso wie Pferdebohnen, Wicken und Klee. Aus seinen Resultaten zieht Vf. folgende Schlußfolgerungen:

Der mit Pflanzen bestandene Boden zeigt gegenüber dem vegetationslosen eine bedeutende Abnahme von N, veranlaßt durch die Lebensthätigkeit der Pflanzen. Leguminosen stellen an das N-Kapital des Bodens geringere Ansprüche, als die Nichtleguminosen. Die entzogenen N-Mengen finden sich bei den Leguminosen in den Ernteprodukten und Wurzelresten voll wieder. Die Buschbohnen haben von den verschiedenen Leguminosenarten den N-Gehalt des Bodens am meisten in Anspruch genommen, sie stehen in der Mitte zwischen N-sammelnden u. N-zehrenden Pflanzen. Bei den Nichtleguminosen wird der N-Verlust des Bodens durch den N-Gehalt der Ernte nicht ersetzt. Eine N-Anreicherung des Bodens durch den Anbau von Leguminosen findet nur dann statt, wenn alle Pflanzenteile dem Boden bleiben, also bei Gründüngung. Werden aber die Ernteprodukte dem Felde entnommen, so wird der Boden auch bei Leguminosenanbau N-ärmer. (Ztschr. d. landw. Vereins in Bayern 1893. 59 u. 101; BIED. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. 23. 528—34. August.) SACHSSE.

Julius Kühn, *Die Ausnutzung des Stickstoffs beim Stallmist und bei der Gründüngung*. Wenn die im Vergleiche mit einer nicht mit Stickstoff gedüngten Parzelle im Mehrertrage zurückgewonnene N-Menge beim Salpeterstickstoff = 100 gesetzt wird, so findet PAUL WAGNER den Mittelwert der Ausnutzung bei dreijährigen Versuchen bei dem N im Stallmiste = 25, bei dem N des Gründüngers dagegen = 65. Diese Wertzahlen wurden später mit Berücksichtigung anderer Umstände auf 70, bzw. für Stallmist auf 45 erhöht. Noch weit ungünstiger stellt sich aber das Verhältnis beider Düngerarten, wenn man nur die erstjährige Wirkung ins Auge faßt. Da ergibt sich die Ausnutzungszahl 11 für den Stallmiststickstoff gegen 62 für den Gründüngungstickstoff. Nun gehört der Stallmist allerdings zu den langsamer wirkenden Düngemitteln, aber es widerspricht aller landwirtschaftlichen Erfahrung, daß seine erstjährige Ausnutzung eine so geringe sein sollte, u. man muß der Vermutung Raum geben, daß doch wohl in der Art, der Ausführung der WAGNER'schen Vers. mit Stallmist ein Fehler sich eingeschlichen hat. Vf. findet denselben in der Verwendung eines Stallmistes, der nicht normal beschaffen war, sondern der, an allen leichter löslichen Bestandteilen verarmt, nur noch die schwerer zersetzbaren Teile der festen Exkremente des Rindes enthielt. Die unter solchen Umständen gefundenen Ausnutzungswerte: 11 für die erstjährige, 25 für die zweijährige, 30 für die fünfjährige Wirkung, und die hierauf gestützte Schätzungszahl 45 sind daher absolut falsch u. in bedenklichster Weise irreführend, soweit sie einen ungefähren allgemeinen Anhalt für die Beurteilung des Wirkungswertes von normal beschaffenem Stallmist geben oder die Grundlage zur Ermittlung eines solchen gewähren sollen. Dagegen sind sie sehr wertvoll als abschreckendes Beispiel, wie es nicht besser gefunden werden kann, um zu zeigen, wohin eine unrationelle Behandlung des Düngers zu führen vermag. (Zeitschr. des landwirtsch. Central-Vereins der Provinz Sachsen 1894. 50; N. Z. Rüb.-Zucker-Ind. 32. 181—84. 9/5. 190—98. 16/5. 201—4. 23/5. 216—22. 30/5. 252—57. 20/6.) SACHSSE.

Brümmer, *Knöllchenbildung an der Wurzel der Papilionaceen*. Durch die Aussaat von Papilionaceen in 35 Kulturgefäßen sollte ermittelt werden, ob die verschiedenen Arten nur mit bestimmten Bakterien in Symbiose leben können, oder ob eine Bakterienart in allen Papilionaceenarten Knöllchen bildet. Nach dem Ausfall der Vers. scheint es, als ob einige Schmetterlingsblütler auch mit Bakterien zusammenleben können, die einem Boden entstammen, auf dem diese Pflanzen noch nie gebaut sind, andere dagegen dieses Vermögen nicht haben. Wenigstens bei Erbsen,

Pferde- und Gartenbohnen ist die Knöllchenbildung um so reichlicher, je weniger bodenlöslicher Stickstoff der Pflanze zugänglich ist. Man hat demnach an der Menge der bei den Papilionaceen sich findenden Knöllchen einen Maßstab, um den Vorrat an l. Stickstoff im Boden zu beurteilen. Weißer Senf besitzt nach dem Vf. nicht die Fähigkeit, den Stickstoff der Luft zu verwerten. (Ber. d. Vers.-Stat. a. d. Univ. Jena 1892. 13; BIED. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. 23. 473. Juli.) SACHSSE.

J. Klein, *Bericht über die Thätigkeit des milchwirtschaftlichen Instituts zu Proskau*. Der Bericht verbreitet sich über die Thätigkeit des Instituts als Lehranstalt, als Auskunftsstelle für milchwirtschaftliche Angelegenheiten und als Versuchsstation. Neu in Angriff genommen, bez. ausgeführt wurden in letzter Beziehung folgende Arbeiten: Regelmäßige wöchentliche Unters. der dem Institute von dem Dominium gelieferten Milch, Unters. über den Nachweis fremder Fette in Margarinekäsen u. zur Bestimmung des Fettgehaltes der Butter (namentlich für den Gebrauch von Laien bestimmt) und Unters. über den Wassergehalt der Naturbutter, endlich Schweinefütterungsversuche. (Sep. v. Vf. 1—23.) SACHSSE.

Analytische Chemie.

E. Hanke, *Über Grubengasbestimmung in Wetterströmen der Kohlenbergbau*. An Stelle von CuO verwendet Vf. zur Verbrennung des CH₄ Kupferoxydasbest, wodurch das Rohr so geschont wird, daß es 200 Verbrennungen aushält. Zur Bestimmung genügen 500 ccm Gasgemenge. Aus dem Gasmeßgefäße gelangt die Wetterprobe durch ein Natronkalkrohr, worin CO₂ zurückgehalten wird, in das glühende Kupferoxydasbestrohr. Hier wird CH₄ zu CO₂ verbrannt. Das nur aus N, O und CO₂ bestehende Austrittsgas gelangt nun in die mit Ba(OH)₂ beschickten Absorptionsgefäße. Das unzers. Ba(OH)₂ wird später mit Oxalsäure und Phenolphthalein als Indikator bestimmt. Schließlich wird das Verbrennungsrohr noch mit 1 l Luft nachgespült. Die Bestimmung erfordert nur 1 Stde. (Österr. Z. Berg.-Hütt. 42. 375.) HEFELM.

F. A. Gooch und D. Albert Kreider, *Nachweis von überchlorsauren Alkalien bei Gegenwart von Chloriden, Chloraten und Nitraten*. (Z. anorg. Ch. 7. 13—16. — C. 94. II. 343.) ARENDT.

Paul Wagner, *Die Bestimmung der citratlöslichen Phosphorsäure in Thomaschlacken und unaufgeschlossenen mineralischen Phosphaten*. Der Düngewert der Thomasmehle hängt nicht allein vom Phosphorsäuregehalt und vom Feinheitsgrad des Mehles, sondern auch vom Löslichkeitsgrad der Phosphorsäure ab. Für die Bestimmung des letzteren giebt Vf. zwei Methoden, eine genauere, I., und eine vereinfachte, II. Methode I. 5 g Phosphatmehl werden mit $\frac{1}{2}$ l 1%ig. Citronensäurelg. $\frac{1}{2}$ Stunde lang geschüttelt. 50 ccm des Filtrates von dieser Lsg. werden mit $\frac{1}{4}$ N.-Natronlauge und Phenolphthalein titriert und so die Basizität des Mehles berechnet. Nunmehr werden 5 g Phosphatmehl in einer Halbliterflasche mit 200 ccm W., der aus obiger Bestimmung berechneten Menge 5%ig. Citronensäure, 200 ccm saure Citratlg. (welche im Liter 160 g Citronensäure und 28 g Ammoniakstickstoff, letzterer analytisch ermittelt, enthält) u. W. bis zur Marke übergossen, $\frac{1}{2}$ Stunde geschüttelt und filtriert und 50 ccm des Filtrats mit Molybdänlg. gefällt. Der Molybdänniederschlag wird in bekannter Weise weiter behandelt. Zur Darst. der Molybdänlösung werden 125 g Molybdänsäure in der dazu nötigen Menge 2 $\frac{1}{2}$ %ig. NH₃ gelöst, 400 g Ammonnitrat hinzugefügt, zu 1 l verdünnt und in 1 l HNO₃ (D. 1,19) gegossen. Methode II. Man läßt eine Citratlg., welche 150 g Citronensäure und 23 g Ammoniakstickstoff enthält, ohne Rücksicht auf die Basizität des Phosphats $\frac{1}{2}$ Stunde

auf das Phosphat einwirken, filtriert und verfährt im übrigen wie bei Methode I. (Chem.-Ztg. 18. 1153—54. 1/8.) FROMM.

Carl Kippenberger, *Kritische Studien der Methoden der Kohlensäurebestimmung in Trink- und Mineralwässern, mit besonderer Berücksichtigung der Trennung der freien und halbgebundenen von der zu Monocarbonaten gebundenen Kohlensäure nebst Beiträgen zur Kenntnis der Bildung kohlensaurer Salze in den Wässern.* (Forts. v. S. 176.) Vf. bespricht in der vorliegenden Arbeit die Methoden der Kohlensäurebestimmung, welche auf dem Principe der Titration beruhen. In umfangreichen Tabellen sind die Verss. über die Grenze der Empfindlichkeit der Indikatoren und der Reagenspapiere, über die Beeinflussung derselben durch Chlorbarium u. Salmiaklsg., endlich über das Verhalten der Indikatoren gegenüber den Carbonaten und Dicarbonaten, der Alkalien, Erdalkalien und der Magnesia niedergelegt. Vf. giebt bei Ggw. von Ammonsalzen dem *Axolithmin* und *Uranin* als Indikatoren den Vorzug. Im folgenden bespricht Vf. die Methoden von PETTENKOFER, WOLFFHÜGEL und TRILLICH. (Forts. folgt.) (Forschungsber. üb. Lebensm. 1. 332—42. 31/7. München. Pharmaz. Inst. u. Lab. f. angew. Chem. d. Univ.) FROMM.

Arthur Bornträger, *Über das Verhalten von neutralem u. basischem Bleiacetat gegen kohlensaures, schwefelsaures und phosphorsaures Natrium in Abwesenheit von Zucker.* Versetzt man vor der Bestimmung der reduzierenden Zuckerarten Fl. (Most, Wein etc.) mit überschüssigem Bleiessig behufs Entfernung von Farbstoffen und anderen störenden Substanzen, so geht das überschüssige basische Bleiacetat partiell in das neutrale Salz über, wenn freie Säuren oder saure Salze zugegen sind. Zur Entfernung des Pb-Überschusses benutzt man vielfach Na_2CO_3 oder nach Vf. Na_2SO_4 . Vf. hat nun bei Abwesenheit von Zucker das Verhalten von neutralem u. bas. Bleiacetat gegen Na_2CO_3 , Na_2SO_4 und Na_2HPO_4 eingehend studiert. Von Na_2CO_3 und Na_2HPO_4 genügten schon sehr geringe Überschüsse, um aus Bleizuckerlsg. oder Bleiessig Pb rasch (in 1 Stde.) vollständig zu entfernen. Viel überschüssiges Na_2CO_3 l. wieder geringe Mengen Pb auf, für Na_2HPO_4 dagegen gilt dies nicht. Aus Bleizuckerlsg. fällt schon ein geringer Überschuss an Na_2SO_4 in 1 Stde. Pb so vollständig aus, daß Essigsäure u. K_2FeCy_6 keinen Nd. bewirken, während auch nach längerem Stehen bei Ggw. von großem Na_2SO_4 -Überschuß NH_4SH noch das Filtrat färbt. Bei der Ausfällung von Bleiessig durch Na_2SO_4 selbst in großem Überschuß, giebt nach baldigem Filtrieren (nach 1 Stde.) Essigsäure und K_2FeCy_6 sofort oder rasch Trübungen, nach längerem Stehenlassen wird die Trübung geringer, nach 24 stdg. Stehenlassen u. großem Überschuß an Na_2SO_4 tritt sie überhaupt nicht mehr ein. — Da ein Überschuß an Na_2CO_3 die Fl. alk. macht, Na_2HPO_4 aber saure Filtrate liefert, sofern es nicht im Überschusse angewendet wird, so verdient Na_2SO_4 als Entbleiungsmittel den Vorzug, obzwar es Pb niemals vollständig u. zudem, wenigstens aus Bleiessig, langsamer als die vorerwähnten Salze fällt. Übrigens bot die Filtrierung selbst sehr zuckerarmer Weine nach Fällung des Pb durch Na_2SO_4 niemals Schwierigkeiten dar, auch wenn PbSO_4 nach ziemlich kurzer Zeit abfiltriert worden war. (Z. angew. Ch. 1894. 454—61. Portici. Gabinetto di Tecnologia della R. Scuola Superiori di Agricoltura.) HEFELMANN.

P. Kulisch, *Untersuchungen über den Glyceringehalt der Weine.* (Schluß.) Der Stickstoffgehalt des nach der Methode von NEUBAUER und BORGMANN gewonnenen Glycerins läßt auf Ggw. von 1,5—3% stickstoffhaltiger Verbb. schließen. Das Glycerin enthält ferner gewisse in W. unl. Körper, welche höchstwahrscheinlich der Hefe entstammen. Bei hohem Zuckergehalt des Weines gehen auch ziemlich erhebliche Quantitäten von Zucker in das Glycerin über, falls nicht genügend Kalk angewendet wird. Bei einem Zuckergehalt unter 3% hält Vf. 1,5 g Calciumhydroxyd auf 2 g Extrakt für ausreichend. Die Zahlen für den Glyceringehalt sind nicht un-

abhängig von der Menge des zur Lösung benutzten Alkoholäthers, und Vf. empfiehlt daher, diese Menge ein für allemal festzusetzen, und zwar statt 25 ccm etwa das Doppelte zu verwenden. (Forschungsber. über Lebensm. 1. 311—18. 31/7. Geisenheim. Chem. Vers.-Stat. d. k. Lehranstalt f. Obst- u. Weinbau.) FROMM.

H. Bremer, Über die Jodadditionsmethode. Vf. bezeichnet die von HÜBL'sche Methode als eine in hohem Grade exakte. Für trocknende Öle ist bei derselben eine Einwirkungsdauer von 18 Stunden nötig. In diesem Falle ist zur Berechnung des vom Fett wirklich absorbierten Jods die Bestimmung und Berechnung nach den Angaben von DIETERICH auszuführen. Bei den anderen Ölen genügt eine zwei-stündige Einw. bei 15—18°. Ein Überschuss von 10% Jod ist bei den Bestimmungen hinreichend, größere Überschüsse beeinträchtigen die Genauigkeit des Resultates, nur bei trocknenden Ölen empfiehlt sich ein Überschuss von 30%. Bei Temperaturen unter 15° u. über 30° werden die Resultate schwankend. Im Gegensatz zu GANTTER beobachtet Vf. bei reiner Stearinsäure keine Jodaddition. (Forschungsberichte über Lebensm. 1. 318—25. 31/7. München. Untersuchungsanstalt für Nahrungs- und Genussmittel.) FROMM.

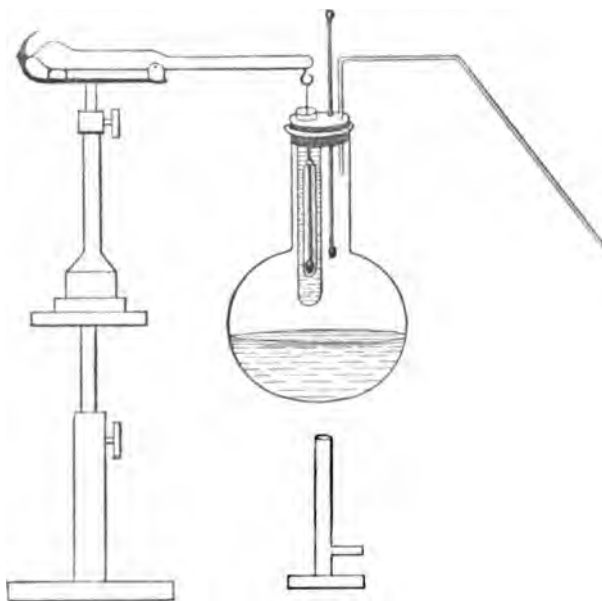


Fig. 32.

Wilh. Thörner, Beitrag zur Untersuchung der Fette und Fettsäuren. In einer Tabelle, welche in Sonderabzügen von der Chem.-Ztg. bezogen werden kann, stellt Vf. die Werte zusammen, welche sich bei der chemischen und physikalischen Unters. der Fette und Fettsäuren ergeben. Die Werte für die Fettsäuren sind deshalb von besonderem Wert, weil bei der Unters. technischer Prodd. gewöhnlich nicht die Fette und Öle, sondern die aus denselben darstellbaren Fettsäuren gewonnen werden. Zur Bestimmung von D. benutzt Vf. neben der KÖNIG'schen Butterspindel die WESTPHAL'sche Wage u. zur Ausführung der Bestimmung die durch Fig. 32 illustrierte Apparatanordnung. (Chem.-Ztg. 18. 1154—55. 1/8. Osnabrück. Städt. Unters.-Amt u. amtl. Kontrollstation.) FROMM.

Eduard Späth, Über Schweinefett und zur Untersuchung desselben. Die wiederholte Unters. von Schweinefettproben, die vor Jahresfrist untersucht und seither aufbewahrt wurden, ergab, daß die Zunahme der Säuren oder die zunehmende Oxydation des Fettes Hand in Hand geht mit der Verminderung des Jodabsorptionsvermögens. — Bei der Prüfung im ZEISS'schen Butterrefraktometer zeigt Baumwollsaamenöl eine bedeutend stärkere Ablenkung als reines Schweinefett. Rindstalg zeigt dagegen die gleiche Ablenkung wie Schweinefett. Eine Fälschung durch Baumwollsaamenöl ist durch das Refraktometer also gut zu erkennen. Stark oxydierte Schweinefettproben mit hohem Säuregehalt zeigen hohe Ablenkung. Durch die Oxydation werden also die Brechungsindices höher, die Jodzahlen niedriger. (Forschungsber. üb. Lebensm. 1. 345—47. 31/7. Erlangen. Lab. K. Unters.-Anstalt.) FROMM.

Technische Chemie.

H. Le Chatelier, Manganstahl. Der Manganstahl mit 13% Mn besitzt merkwürdige Eigenschaften. Das Metall ist nicht eigentlich magnetisch. Von allen Eisenlegierungen hat der Manganstahl den höchsten elektrischen Widerstand. 1 Ohm für 1 m Länge u. 1 mm Durchmesser. Endlich ist er um so hämmerbarer, je energischer er gehärtet worden ist. HADFIELD, der Entdecker des Manganstahls, hat neuerdings gefunden, daß noch eine zweite allotropische Varietät besteht, die magnetisch ist, u. die man durch nochmaliges Erhitzen des Manganstahls erhält. Nach dem Vf. braucht man dazu Temperaturen zwischen 500—650°. Bei 550°, wie es scheint, die günstigste Temperatur, dauert die Umwandlung 1—2 Stdn. Um andererseits das magnetische Metall in das nichtmagnetische zu verwandeln, muß man auf 800° und darüber erhitzen und rasch abkühlen, um die umgekehrte Umwandlung bei 500—600° zu vermeiden. Vf. teilt die elektrischen Widerstände beider Varietäten des Manganstahls bei verschiedenen Temperaturen mit. Bei 740° und darüber sind diese Widerstände gleich. Diese Temperatur ist dieselbe, bei der weiches Eisen aus dem magnetischen Zustand in den nicht magnetischen übergeht. Man kann daher annehmen, daß der Manganstahl aus einem Gemisch von Eisen und einer bestimmten Manganeisenverb. besteht, die in keinem Falle magnetisch wäre, das Eisen allein würde seine normale Umänderung erfahren. Die Ausdehnung beider Varietäten des Manganstahls durch die Wärme ist dieselbe. (C. r. 119. 272—74. [23/7.].) SACHSSE.

F. Strohmer, Vorgänge beim Verdampfen der Zuckersäfte. Das beim Verdampfen der alkal. Säfte beobachtete Zurückgehen der Alkalität hat seine Ursache: 1. in der Anwesenheit von Stickstoffverb.; 2. in vorhandenem Invertzucker oder seinen unvollständigen Zersetzungsprodd.; 3. in der Zerstörung von Zucker; 4. in der Umsetzung organischer Kalksalze mit kohlensauren Alkalien und 5. auch in gewissen Gärungserscheinungen. Von diesen Ursachen des Rückganges der Alkalität verdient jene durch Zerstörung von Zucker eine ganz besondere Beachtung, weil hiermit nicht nur eine Verminderung der Reinheit, sondern auch eine solche des wertvollsten Saftbestandteils verbunden ist. Selbstverständlich war daher in neuerer Zeit das Bestreben, die Größe dieses Verlustes näher kennen zu lernen, indes zeigt Vf., daß die dahin gehenden Bestrebungen noch zu keinem sicheren Ergebnis geführt haben, und daß daher die Ermittlung einer einwurfsfreien und leicht auszuführenden Methode zur Bestimmung der Zuckerverluste beim Verdampfen eine wichtige Aufgabe für die Chemiker bildet, die bald eine Lsg. finden möge. (Österr.-ung. Z. Zucker-Ind. u. Landw. 23. 456—63.) SACHSSE.

J. Charter-Bell, Über die Reinigung des käuflichen Alkohols. Diejenigen Verunreinigungen, welche die Braunfärbung des A. durch KOH verursachen, entfernt VI. 2.

Vf., indem er 500 ccm A. von 85—90% mit 25 g KOH in Stücken versetzt, auflöst, 250 g Schweinefett dazu giebt, verseift und 450 ccm abdestilliert. (J. Soc. Chem. Ind. 12. 236; Viertelj. Fortschr. Chem. Nahrungsm. 9. 114.) FROMM.

E. v. Raumer, *Analyse eines alten Weines*. Vf. analysiert einen roten Wein von Frickenhausen aus dem Jahre 1719, welcher sich unter dem Grundstein einer abgebrannten Kirche befand, mit folgendem Erfolg:

D.	1,0080	Polarisation direkt	± 0
Farbe	bräunlichrot	Glycerin	0,837
A.	Spuren	Flüchtige Säuren, als Essig-	
Extrakt	1,93	säure berechnet	0,033
Asche	0,1952	Weinstein	0,09
Gesamtsäure, als Wein-		Freie Weinsäure	0,12
stein berechnet	0,54	P ₂ O ₅	0,0588

Das Verschwinden des A. erklärt sich durch den mangelhaften Verschluss der Flaschen. (Forschungsber. über Lebensm. 1. 342—43. 31/7.) FROMM.

Schnell, *Erfahrungen bei der Hefereinzucht unter Verwendung rein gezüchteter Hefen zur Weinvergärung*. Erst seit wenigen Jahren hat man angefangen, der Anwendung von Reinkulturen für die Vergärung von Traubenmosten Aufmerksamkeit zuzuwenden. Der Vf. giebt einen Überblick über die Unterss. von LIST, MARX, ROMMEL, MÜLLER, WORTMANN u. a. über diesen Gegenstand. Eigene Versuche in größerem Maßstabe wurden von dem Vf. mit Moselweinen angestellt. Zur Herstellung der Reinkulturen diente die von LINDNER angegebene Methode der Einzelkultur im hängenden Tropfen. Es wurden aus Hefen von Moselweinen verschiedene Rassen isoliert, in sterilisiertem, konz. italienischem oder kalifornischem Most gezüchtet u. dann für die Vergärung im Großen verwandt. Schon bei der Vergärung im PASTEUR'schen Kolben zeigen sich zwischen einzelnen Rassen, im Gärgeruch u. der Art der Vergärung, sowie auch in der chemischen Zus. der erhaltenen Weine, Unterschiede. Die erhaltenen Reinkulturen wurden in der Praxis zur Nachgärung von solchen Weinen verwandt, die einer Umgärung bedurften und daher von Eigenhefen fast frei waren. Es ergab sich in allen Fällen eine wesentliche Verbesserung der Weine in Geruch, Geschmack, Klärung und Haltbarkeit, sowie die durch die Hefe vermittelte Übertragung des Charakters der Provenienz der Hefe auf Weine von ganz anderer Herkunft. Dagegen zeigt sich in den meisten Fällen, daß die Vergärdauer mit Reinhefen wesentlich länger war, als bei den gleichen Weinen nach dem alten Verfahren. Die Ursachen dieser Erscheinungen sind noch nicht aufgeklärt. Wie weit sich die Anwendung von Reinkulturen auch auf die ursprüngliche Gärung des Traubensaftes, der mit Eigenhefen angefüllt ist, ausdehnen läßt, ist noch nicht festgestellt. Der Vf. hält es für möglich, daß sich in Analogie mit dem EFFRONT'schen Verf. Kulturen durch Züchtung in Mosten, die schweflige Säure enthalten, so an dieselbe anpassen lassen, daß sie in dem mit schwefliger Säure zu behandelnden Moste schneller Vergärung hervorrufen, als die fremden, gegen die schweflige Säure nicht widerstandsfähigen Mikroorganismen. (Z. angew. Ch. 1894. 417—25. 15/7.) BODLÄNDER.

G. Basile, *Mannitgärung der Weine in Sicilien*. In Sicilien tritt sehr gewöhnlich eine anormale Gärung in den Weinmosten ein, die wegen des damit verbundenen Schadens sehr berüchtigt ist. In manchen Jahren verallgemeinert sie sich so, daß die kranken Weine die Regel und die gesunden die Ausnahme bilden. Nach der Unters. des Vfs. ist das Hauptprodukt bei dieser Gärung wirklich Mannit, der aus Glykose entsteht. Namentlich werden die roten Weine, weniger die weißen von der

krankhaften Gärung ergriffen, und diese entwickelt sich vorzugsweise in sehr heißen und trockenen Jahren. In demselben Keller, aus denselben Mosten können mehr oder weniger mannithaltige Weine, in anderen Gefäßen dagegen gute und gesunde Weine entstehen. Die Krankheit wird hervorgerufen durch ein Ferment, das bei Abschluß der Luft sehr lebhaft BROWN'sche Bewegungen zeigt, bei Zutritt von Luft dagegen träge ist. (Staz. sperim. agric. ital. 26. 451—97. Mai.) SACHSSE.

V. Oliveri, *Zusammensetzung sicilianischer Trauben u. Weine*. Die betreffenden Zahlen werden in einer Tabelle vereinigt mitgeteilt. (Staz. sperim. agric. ital. 26. 498—500. Mai.) SACHSSE.

Roesler, *Wein*. Vf. bespricht ausführlich das Kapitel *Wein* in einem Vortrage vor der Versammlung österr. Nahrungsmittelchemiker u. Mikroskopiker. Die Weine werden hierbei eingeteilt in *Traubenweine* (Natur- und Vollweine und Halbweine), *Obst-, Beeren- und andere Fruchtweine* und *Kunstweine*. Bei jedem dieser Kapitel werden berücksichtigt die Definition, Bestandteile, erlaubte und verbotene Zusätze vor oder nach der Gärung und endlich die Unters. und Beurteilung der Produkte. (Forschungsber. über Lebensm. 1. 347—51. 31/7. [11/5.*]) FROMM.

C. J. Lintner jun., *Bericht über Fortschritte in der Bierbrauerei*. (Schluß.) Die fermentativen Eigenschaften des Malzes verteilen sich auf wenigstens vier Fermente oder Enzyme. Das meiste Interesse erregen unter diesen das celluloselösende Ferment *Cytase* und die dextrosebildende *Glykase*. Die wasserlöslichen Kohlehydrate des Malzes sind Rohrzucker und Invertzucker, bezw. Dextrose und Lävulose. Dextrose ist in größerer Menge wie Lävulose vorhanden. Maltose ist im Grünmalz noch nicht sicher nachgewiesen. Dextrin fehlt darin vollständig. Bei der Wertbestimmung des Malzes wird wieder die BALLING'sche statt der SCHULTZ-OSTERMANN'schen Tabelle benutzt. Zur Bestimmung der Färbekraft von Farbmalz schlägt Vf. Vergleichs-(Normal)-Lsgg. von Eisenammoniakalaun unter Zusatz von H_2SO_4 oder Essigsäure vor. Zum Kochen der Würze mit Hopfen werden wieder Extraktionsapparate zu besserer Ausnutzung des Hopfens empfohlen. Auch zum Kühlen werden statt des Kühlchiffs neue Apparate empfohlen. Beide Vorrichtungen haben indessen noch nicht ungeteilten Beifall. Der bedeutendste Fortschritt in der Bierbrauerei ist durch die Hefereinzucht erreicht. Neben dieser wirkt eine größere Reinlichkeit, welche durch Desinfektion mit Calciumdisulfit, Chlorkalk oder Antinonin erreicht wird. Während die englischen Chemiker annehmen, daß das Material zur Nachgärung durch die Amyloine geliefert wird, ist Vf. der Meinung, daß die Isomaltose dieses Material liefert. Statt der zur Klärung des Bieres benutzten Haselnußspäne werden von AUBBY Aluminiumspäne vorgeschlagen. (Forschungsberichte über Lebensm. 1. 325—31. 31/7.) FROMM.

R. Wahl u. A. Wilson, *Die Rolle der Eiweißkörper bei der Bierbereitung*. Die Vff. machten einige Verss. über den Einfluß der Temperatur, Zeitdauer u. Konzentration der Maische auf die Eiweißkörper. Um zu ermitteln, ob bei verschiedenen Temperaturen ein verschiedener Gehalt der resultierenden Würze an Eiweißkörpern sich ergibt, wurde 1 Tl. feingeschrotenes Malz mit 8 Tln. W. bei verschiedenen Temperaturen $1\frac{1}{2}$ Stdn. gemaischt. Die größte Menge der Eiweißkörper hatte sich bei $36^\circ R$. gebildet, um von da an bei fallenden oder steigenden Temperaturen abzunehmen. Um den Einfluß der Zeitdauer festzustellen, wurde bei einem 2. Vers. 3 Stdn. gemaischt. Der Vergleich des 1. u. 2. Vers. ergab, daß bei $52^\circ R$ der Gehalt an Eiweiß derselbe ist, ob man diese Temperatur $1\frac{1}{2}$, oder 3 Stdn. hält. Bei Temperaturen von 48° abwärts ist eine starke Zunahme an Eiweißkörpern, bedingt durch die Dauer der Einw., zu verzeichnen, am größten bei $32^\circ R$. Maischen bei niedriger Temperatur, 28 — $32^\circ R$. hergestellt, enthalten bedeutend größere Mengen von koagulier-

barem Eiweiß, als bei höheren Temperaturen, 48–64°. Hieraus erklärt sich der bessere Bruch von Würzen beim Kochen, wenn sie unter Verwendung einer niedrigen Einmaischtemperatur hergestellt sind. In bezug auf den Einfluß des Verhältnisses von Schüttung zu Guß auf die Menge der in der resultierenden Würze enthaltenen Eiweißkörper ergab sich, daß die Konzentration der Maische keinen Einfluß auf die Menge der in der resultierenden Würze enthaltenen Eiweißkörper innerhalb des Verhältnisses von Schüttung zu Guß = 1:8 u. 1:2,5 hat. Je höher die Konzentration, desto mehr Eiweiß löst sich. Das Verhältnis von Amiden zu Nichtamiden in der Würze blieb sich für verschiedene Temperaturen u. Konzentrationen gleich. (Amer. Brew. Rev. 7. 579; Z. ges. Brauw. 17. 247. 20/7.) SACHSSE.

Angelo Angeli, *Neue explosive Mischung*. (Gaz. chim. ital. 24. [2.] 52–59. — C. 94. II. 397.) ARENDT.

Rob. Henriques, *Über die Vulkanisation des Kautschuks*. Vf. wendet sich in längerer Ausführung gegen die Angriffe von C. O. WEBER (S. 136). Das Chlorsulfid des Vfs. spaltet weder durch Erhitzen, noch durch Kaliumalkoholat sein ganzes Chlor ab und geht nicht in den Körper $C_{10}H_{14}S_2$ über, wie die Verb. WEBER's. Vf. bringt lediglich analytische Arbeiten so lange, bis eine größere Fülle von Beobachtungen es erlaubt, sichere Schlüsse zu ziehen. (Chem.-Ztg. 18. 1155–57. 1/8.) FROMM.

Patente.

J. Hargreaves, Farnworth-in-Widnes, u. **T. Bird**, Cressington, *Verbesserungen in elektrolytischen Apparaten*. Um die (94. I. 1039) beschriebene Kathode, die gleichzeitig als Diaphragma dient, herzustellen, wird auf das Drahtnetz ein Gemisch von Kalk mit einer faserigen Substanz, z. B. Asbest gebracht u. dann getrocknet. Man taucht das Ganze darauf in eine Lag. von Wasserglas, wodurch der Kalk in Kalksilikat verwandelt wird, der als Bindemittel dient. (EP. 5198. 10/3. 93.; J. Soc. Chem. Ind. 13. 528. 31/5.) BODL.

H. Y. Castner, London, *Verbesserung an elektrolytischen Apparaten*. Das 94. I. 190 angegebene Verf. zur Elektrolyse von Kochsalz mit Quecksilber als Kathode wird dadurch verbessert, daß das bei der Elektrolyse gebildete Natriumamalgam von Zeit zu Zeit automatisch in ein anderes Bad gebracht wird, in welchem das Natrium unter Bildung von Ätznatron gel. wird, während gleichzeitig frisches Quecksilber in die Kochsalzlag. kommt. (EP. 10 584. 30/5. 93.; J. Soc. Chem. Ind. 13. 529. Mai.) BODL.

W. Walker, jun., Birmingham u. **F. R. Wilkins**, Handsworth, *Verbesserungen in primären Volta'schen Batterien*. Zwischen ein Drahtnetz u. ein Diaphragma, das die Zinkelektrode enthält, sind Stücke von Retortenkohle gepackt, über welche kontinuierlich der Elektrolyt fließt; der Überschuß sammelt sich in einem darunter befindlichen Gefäß. Die große Oberfläche, welche die Kohle der Luft bietet, bewirkt, daß der bei der Stromerregung entstandene Wasserstoff durch den Luftsaurestoff oxydiert wird. (EP. 10 942. 5/6. 93.; J. Soc. Chem. Ind. 13. 529. Mai.) BODL.

G. Fletcher, Derby, *Apparat zum Nachweis und zur Bestimmung der Menge des Grubengases oder anderer brennbarer Gase in der Luft*. Ein elektrisch glühend gemachter Platindraht glüht stärker in einer Luft, die eine kleine Menge brennbaren Gases enthält, als in reiner Luft. Man vergleicht das Licht zweier elektrisch erhitzter Platinspiralen, von denen sich die eine in einem mit reiner Luft gefüllten abgeschlossenen Gefäß befindet, während zur anderen die Luft des untersuchten Raumes Zutritt hat. Man beobachtet das Licht beider Spiralen durch geschliffene Gläser und kann durch Entfernung der stärker leuchtenden Spirale von dem Glase bewirken, daß beide gleich hell erscheinen. Die hierzu nötige Verschiebung wird an einer Skala abgelesen, welche annähert den Gehalt der Luft an brennbarem Gase angibt. (EP. 12 264. 22/6. 93.; J. Soc. Chem. Ind. 13. 663. Juni.) BODL.

F. M. Lyte, London. *Darstellung von Chlor und raffiniertem Blei nebst Gewinnung des im Blei enthaltenen Silbers.* Man verwandelt Bleiglätte unter Umrühren mit HCl in Bleichlorid. Das in der Glätte enthaltene Silber wird als Chlor-silber durch konz. HCl oder Erdalkalichloride ausgezogen und durch Filtration der *Lagg.* über schwammiges Blei metallisch niedergeschlagen. Auch durch Schmelzen von Bleichlorid mit metallischem Blei kann man das Silber aus ersterem in letzteres überführen u. dann durch den Treibprozess gewinnen. Die Glätte erhält man durch Oxydation von Werkblei in einer basischen Bessemerbirne, wobei die Hauptmenge des Silbers sich in dem nicht oxydierten Rest des Bleies vorfindet. Das in die Glätte übergegangene Silber wird, wie oben angegeben, gewonnen. Das Bleichlorid wird durch Umkrystallisation aus W. gereinigt, geschmolzen und elektrolysiert. Während der Elektrolyse kann kein Sauerstoff an das Blei treten, da die Luft über dem geschmolzenen Bleichlorid durch Chlor verdrängt wird. (EP. 7264. 8/4. 93.; J. Soc. Chem. Ind. 13. 644. Juni.) BODL.

A. Brand, London, *Verbesserungen in der Fabrikation von Chlor.* HCl-Gas wird durch konz. H_2SO_4 entwässert u. durch eine Reihe von austauschbaren Zersetzungskammern geleitet, die mit einem Gemisch von HCl und HNO_3 beschickt sind. Das Gemenge von Chlorgas mit Nitrosylchlorid, welches von hier entweicht, wird in Türmen durch H_2SO_4 gewaschen, welche hierbei in nitrose Säure übergeführt wird, während Chlor entweicht und durch W. von beigemengtem HCl befreit wird. Die nitrose Säure wird „auf bekannte Weise“ denitriert, die zum Trocknen benutzte H_2SO_4 wird entwässert, das gesättigte Waschwasser wird zur Gewinnung von HCl benutzt. (EP. 11 040. 6/6. 93.; J. Soc. Chem. Ind. 13. 635. Juni.) BODL.

J. Hargreaves, Farnworth-in-Widnes, u. **T. Bird**, Cressington, Liverpool. *Verbesserungen in der Darstellung von Alkali u. in Apparaten dafür, die auch allgemein für die Elektrolyse anwendbar sind.* Während der Elektrolyse einer *Lag.* von Natriumchlorid wird an die äußere Seite des als Diaphragma dienenden, aus Eisendrahtnetz bestehenden Kathode (94. I. 1039) ein Gemisch von Luft und Wasserdampf oder ein Gemisch von Kohlensäure u. Wasserdampf geleitet. Zur Verhütung der Polarisation werden Metalloxyde oder katalytische Substanzen, wie Platin, mit Sauerstoff oder einer oxydierenden Substanz an die Kathode gebracht. (EP. 5197. 10/3. 93.; J. Soc. Chem. Ind. 13. 528. Mai.) BODL.

S. Z. de Ferranti, London, und **J. H. Noad**, East-Ham. *Verbesserung in der Fabrikation von Bleiweiß.* Nach den Angaben des früheren Patentes (93. II. 126. 640) wird die durch Elektrolyse von Ammoniumacetat entstandene *Lag.* von Bleiacetat mit dem Ammoniumcarbonat vermischt, welches durch Carbonisierung des an der Kathode gebildeten Ammoniaks entsteht. Hierbei fällt nicht alles Blei aus, und der Rest sollte durch Chromsäure gefällt werden. Die Erfinder bewirken jetzt die vollständige Fällung des Bleies als Bleiweiß dadurch, daß sie die Bleilag. erhitzen und heiß durch Zusatz eines Überschusses von Ammoniak fällen. Für die Wieder-gewinnung des überschüssigen NH_3 u. die Einrichtungen bei der Elektrolyse geben die Vff. Vorschriften. (EP. 23572. 21/12. 92.; J. Soc. Chem. Ind. 13. 532. Mai.) BODL.

E. Forest, New-Southgate, und **F. L. H. Bucholz**, London, *Verbesserung in der Behandlung von Zinkplatten für die Verwendung als Lithographensteine.* Platten aus reinstem käuflichen Zink werden durch gut polierte Walzen gezogen und dann in verd. HNO_3 (1:100) gebracht. Es lagert sich an der Oberfläche eine schwärzliche M. ab, welche die Verunreinigungen enthält; dieselbe wird durch Waschen mit W. und Bimsteinpulver entfernt, und dies wird so lange wiederholt, bis die verd. HNO_3 die schwarze M. nicht mehr hervorruft. Hierdurch wird die Platte absorptionsfähig und von schädlichen Substanzen befreit. Man trocknet und behandelt sie mit einem Sandgebläse, um eine körnige Oberfläche zu erhalten, und bringt sie darauf in ein Bad aus 4 Tln. HNO_3 , 1 Tl. Phosphorsäure und 500 Tln. W. oder, um ein feineres Korn zu erhalten, in ein Bad aus 1 Tl. H_2SO_4 u. 100 Tln. W. Man wäscht mit einer *Lag.* von 1 Tl. Alaun mit 50 Tln. W. Die Platten nehmen Fett leicht an, verhalten sich ganz wie Lithographensteine und haben helle Farbe. (EP. 8800. 2/5. 93.; J. Soc. Chem. Ind. 13. 527. Mai.) BODL.

J. S. Mac Arthur, C. J. Ellis und The Cassel Gold Extracting Company, Limited, Glasgow, Verbesserungen in der Extraktion von Gold und Silber aus Erzen und dergleichen. Beim MAC ARTHUR-FORREST-Prozeß, wie er bisher angewandt wurde, bildet sich ein in dem Cyanid lösliches Sulfid, welches die Einwirkung des Cyanids auf die edlen Metalle erheblich beeinträchtigt. Dieses Sulfid kann unschädlich gemacht werden, indem man zu dem Erz oder der Cyanidlsg. oder der Mischung beider ein Salz oder eine andere Verb. eines Metalles fügt, welches ein in dem Metall unl. Sulfid bildet. Es können folgende Salze angewandt werden: Plumbate, Bleicarbonat, -acetat oder -sulfat, Sulfat oder Chlorid von Mangan, Zinkate, Oxyd oder Chlorid von Quecksilber, Ferrihydrat oder Ferrioxyd. Die notwendige Menge des Zusatzes wird durch einen Laboratoriumsversuch ermittelt. (EP. 5218. 10/3. 93.; J. Soc. Chem. Ind. 13. 526. Mai.) **BODL.**

A. Macdougall, Glasgow, Verbesserte Legierungen für die Herstellung von Drähten. Man schm. 83—88 Tle. Kupfer mit 2—3 Tln. Nickel und fügt 10—14 Tle. Zink hinzu. Der hieraus hergestellte Draht soll sehr haltbar sein u. sich namentlich für die in der Papierfabrikation angewandten endlosen Drähte eignen. (EP. 7301. 10/4. 93.; J. Soc. Chem. Ind. 13. 526. Mai.) **BODL.**

A. J. Smith, Kingston a. d. Themse, Reinigung der Oberfläche von Metallen oder Legierungen von Oxyden. Man taucht die Gegenstände in verd. H_2SO_4 , die HNO_3 , oder Chromsäure als Depolarisator enthalten kann, und verbindet sie leitend mit Kohle oder platinisiertem Silberdrahtnetz. (EP. 6137. 22/3. 93.; J. Soc. Chem. Ind. 13. 526. Mai.) **BODL.**

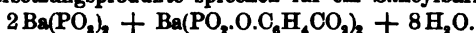
A. Ashworth und J. Bürger, Bury, Verbesserungen in der Darstellung von Farbstoffen. Bei der Einw. von schwefliger Säure und ihren Salzen auf Nitroso- β -naphthol entsteht eine Amidonaphtolsulfosäure, aber durch die mäßige Einw. von Disulfiten erhält man ein Zwischenprod. dieser Rk. Für dessen Darst. mischt man 1 kg Nitroso- β -naphthol als Paste mit 2 kg einer Natriumdisulfitleg. von 60° Tw. und erwärmt auf 25—30° C. Die Schmelze wird, sowie die Rk. anfängt, vom Wasserbade entfernt, und ihre Temperatur steigt noch um 20°. Die ganze M. erstarrt nach einiger Zeit zu einem Brei grauweißer Krystalle der neuen Verb., dieselbe ist in W. ll. und wird durch Ätznatron unter Regenerierung von Nitroso- β -naphthol zersetzt. Die Verb. kann direkt zum Drucken und Färben verwandt werden und giebt mit eisenhaltigen Beizen grüne, mit chromhaltigen braune Farben. Die Verb. kann auch mit Oxydsäuren, wie Gallussäure, oder mit Tannin kondensiert werden, wobei Prodd. entstehen, die auf Chrombeizen braun färben und licht- und seifenbeständig sind. Mit Diazokörpern kombiniert sich die Verb., und es entsteht z. B. bei Kombination der Diazoverb. von 14,3 kg α - oder β -Naphtylamin mit 25,9 kg der neuen in Natriumcarbonat gel. Verb. ein braunes, in W. l. Pulver, welches auf Chrombeizen braun färbt. (EP. 11 556. 13/6. 93.; J. Soc. Chem. Ind. 13. 631. Juni.) **BODL.**

Read Holliday and Sons, Limited und E. Holliday, Huddersfield, Die Darstellung neuer Farbstoffe zum Färben und Drucken. Durch Erhitzung von Rosanilin mit β -Naphtylamin erhielt MELDOLA einige naphtylierte Rosaniline, welche beim Sulfonieren Wolle und Seide mit mehr roten Nuancen von Blau färbten, als die entsprechenden Sulfosäuren des Triphenylrosanilins. Durch Veränderungen der Schmelze ist es möglich, mehr grüne Nuancen als von den phenylierten Rosanilinen zu erzielen. Man erhitzt 100 Pfd. Rosanilin, 500 Pfd. β -Naphtylamin und 5 Pfd. Benzoesäure oder Eg. auf 160° C., bis eine in Essigsäure und A. gelöste Probe, auf Papier gebracht, im Gaslichte grünlichblau erscheint. Die erforderliche Zeit ist etwa 5 Stdn. Die Schmelze wird gekühlt, und der Überschuss des β -Naphtylamins wird durch heiße HCl und W. entfernt. Um das Rohprod. zu sulfonieren, rührt man 100 Pfd. desselben in 300 Pfd. H_2SO_4 von 66° Bé. ohne Anwendung äußerer Wärme, bis eine mit k. W. gewaschene Probe sich in verd. Ammoniak löst. Man gießt die Schmelze in W., wäscht u. trocknet mit einem geringen Überschuss von NH_3 . Durch kürzere oder längere Dauer der Sulfonierung erhält man andere Nuancen, die gleichfalls zum Färben und Drucken gebraucht werden können. (EP. 9689. 15/5. 93.; J. Soc. Chem. Ind. 13. 511. Mai.) **BODL.**

H. W. Crowther, West-Bromwich, Stafford, Behandlung des Rückstandes vom Gaswasser zur Gewinnung nützlicher Produkte. Nach Dest. des NH_3 füllt man den

Kalk durch CO_2 -haltige Gase u. behandelt die klare Fl. mit gefällttem Kupferoxydul. Es bildet sich *Kupferrhodanür*, welches durch Alkalien unter Bildung von Alkalirhodaniden zers. wird; das Kupferoxydul, welches hierbei entsteht, wird zur Fällung neuer Mengen Rhodanür benutzt. (EP. 11 964. 17/6. 93.; J. Soc. Chem. Ind. 13. 635. Juni.) BODL.

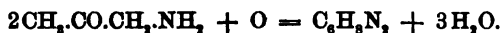
P. Schultze, Berlin, *Darstellung von Salicylmetaphosphorsäure*. Salicylsäure u. Phosphorpentoxyd (zweckmäßig 150 kg auf 100 kg) werden vorteilhaft in einer Kohlensäureatmosphäre unter schwachem Druck auf etwa 100° erhitzt. Die Salicylmetaphosphorsäure hinterbleibt als eine dickflüssige, gelbliche Masse, welche beim Erkalten zu einem festen Kuchen erstarrt und event. durch Auskochen mit alkoholfreiem Chlf. (zur Entfernung eines harzigen Produktes) gereinigt wird. Die Salicylmetaphosphorsäure löst sich sehr leicht in kaltem W., ist ferner löslich in A., dagegen unlöslich in Chlf. Wegen ihres Verhaltens, beim Erhitzen auf höhere Temperatur einen roten Farbstoff zu geben, in wässriger und alkoholischer Lsg. beim Kochen oder längeren Stehen in der Kälte in Metaphosphorsäure u. reine Salicylsäure, bezw. Äthylsalicylat zu zerfallen, soll sie technische Verwendung finden. Durch Maceration mit einem Überschuss von Bariumcarbonat in wässriger Lsg. wird eine zersetzliche Lsg. des Bariumsalzes erhalten; die analytischen Zahlen der beim Kochen der Lsg. sich ergebenden Zersetzungsprodukte sprechen für ein Salicylbariummetaphosphat:



(Patentbl. 15. 626. DRP. 75 830. 22/4. 93.)

J. B. Geigy & Cie., Basel, *Darstellung von Monomethylanilin*. Die bei Ggw. von Alkali durch Einw. von Formaldehyd auf Anilin, o-Toluidin, p-Toluidin und Phenylhydrazin entstehenden öligen Kondensationsprodukte (Lösungen von sogen. Anhydroformaldehydbasen in den zugehörigen aromatischen Aminen) gehen durch nascierenden Wasserstoff (durch Behandlung mit Zinkstaub) in Monomethylanilin, -toluidine und symmetrisches Methylphenylhydrazin über, welche Stoffe in bekannter Weise aus den Reaktionsprodukten abgeschieden werden. (Patentbl. 15. 608. DRP. 75 854. 27/3. 91.)

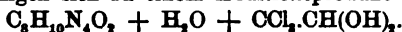
S. Gabriel, Berlin, *Darstellung von Pyrazinen*. Pyrazine werden erhalten aus den entsprechenden Amidoketonen durch Oxydation, und zwar am zweckmäßigsten in alkalischer Lsg. durch Oxydationsmittel, wie z. B. Sublimat, Kupfersalze, Wasserstoffsuperoxyd, Ferricyankalium etc. Es ist dabei vorteilhaft, das Amidoketon aus seinen Salzen durch überschüssiges Alkali in Freiheit zu setzen und dann erst das Oxydationsmittel zuzugeben. Aus dem Amidoceton wird so gewonnen das Dimethylpyrazin (K. 154°):



Die Oxydation gelingt ebenso bei den Amidoketonsäureestern (z. B. Amidocetessigester). (Patentbl. 15. 656. DRP. 76 086. 25/8. 93.)

Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co., Elberfeld, *Darstellung von Homologen des Pyrazins*. An Stelle des Ammoniumcarbonats in dem Hauptverfahren können mit Vorteil phosphorsaure Salze des Ammoniums, wie ortho-, meta- oder pyrophosphorsaures Ammonium, Ammoniumnatriumphosphat etc., Verwendung finden. Es resultieren auch hierbei nur Pyrazin- und keine Pyridinderivate. (Patentbl. 15. 509. DRP. 75 298. 14/5. 93. — Zus.-Pat. zu 73 704. 28/4. 93. — vgl. C. 94. I. 1071.)

Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin, *Darstellung einer Verbindung von Chloralhydrat mit Coffein*. Coffein und Chloralhydrat (oder auch Chloral) in wässriger oder alkoholischer Lösung in molekularen Verhältnissen zusammengebracht, vereinigen sich zu einem Additionsprodukt von der Formel:



Diese Verb. lässt sich aus wenig W. von 30° unzersetzbar umkrystallisieren. Sie zers. sich sowohl durch trockene Erhitzung, als auch beim Kochen ihrer Lsg. Wegen ihrer Leichtlöslichkeit soll sie gegenüber dem swl. Coffein namentlich für medizinische Zwecke von Bedeutung sein. (Patentbl. 15. 608. DRP. 75 847. 6/10. 92.)

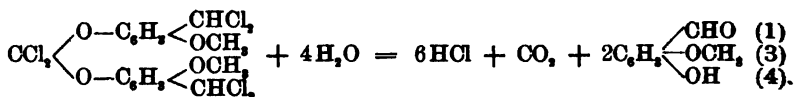
A. Bistrzycki u. Fritz Ulfers, Charlottenburg, *Darstellung von Diacet-p-phentidid*. Erfinder haben festgestellt, dass durch Einführung einer zweiten Acetylgruppe

in die Monoacetamidophenoläther die antipyretischen Eigenschaften derselben bedeutend gesteigert werden. Zur Darst. des Diacet-p-phenetidids wird Phenacetin oder p-Phenetidin mit Essigsäureanhydrid (oder analogen Acetylierungsmitteln) in offenen oder geschlossenen Gefäßen mehrere Stunden auf höhere Temperatur erhitzt u. das erhaltene Rohprodukt behufs Reinigung einer geeigneten Behandlung mit Benzol u. Ligroin oder ähnlichen Lösungsmitteln unterworfen. Das Diacet-p-phenetidid schm. bei 55–56°. (Patentbl. 15. 582. DRP. 75 611. 21/7. 93.)

Périgne, Lesault & Cie., Paris, Darstellung von Vanillin. Methylenbivanillin (I.) krystallisierend in feinen Nadeln vom F. 155–156° und gewonnen durch Oxydation von Methylendioeugenol (F. 50–52°, K. 272–273°), das seinerseits durch Einw. von Methylenchlorid auf eine alkoholische Eugenolalkalilösung und Behandlung des so

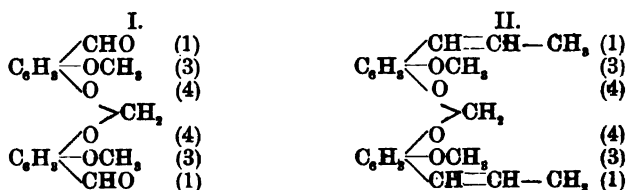


gewonnenen Methylendioeugenols mit siedender Ätzalkalilösung erhalten wird, liefert durch Erhitzen mit Phosphorpentachlorid ein Chlorderivat von der Konstitutionsformel (II.). Wird das Reaktionsprodukt zuerst bei gewöhnlicher Temperatur und nachher unter Steigerung der Temperatur mit W. behandelt, so zerfällt es gemäß folgender Gleichung:



Das erhaltene Vanillin wird nach den üblichen Methoden gereinigt. (Patentbl. 15. 509. DRP. 75 264. 16/6. 93.)

Périgne, Lesault & Cie., Paris, Darstellung von Methylendioeugenol. Das Methylendioeugenol (I.):



wird erhalten durch Oxydation von Methylendioeugenol (II.) (z. B. durch Chromsäure in essigsaurer Lsg.). Dieses Methylendioeugenol (F. 50–52°, K. in annäherndem Vakuum bei 272–273°) gewinnt man z. B. durch Einw. von Methylenchlorid (-bromid oder -jodid) auf ein Alkalisalz des Eugenols und Überführung des so entstandenen Methylendioeugenols (F. 28° und K. in annäherndem Vakuum bei 262°) in die entsprechende Isoverbindung durch Erhitzen mit Ätzalkali in alkoholischer Lsg. Das Methylendioeugenol kombiniert sich mit den Bisulfiden der Alkalien, krystallisiert in feinen Nadeln vom F. 155–156° und kann leicht in ein Chlorderivat übergeführt werden, das sich schon in Ggw. der geringsten Menge Feuchtigkeit glatt in Kohlensäure, Salzsäure und Vanillin zersetzt. (Patentbl. 15. 655. DRP. 76 061 16/6. 93.)

Raumer, E. v. 498.	Schumacher, W. 468.	Thoms, H. 489.	Wallenstein, F. 487.
Reinke, J. 481.	Sickenberger, E. 491.	Tuttle, F. E. 474.	Warren, H. N. 465.
Roesler 499.	Siedler, P. 489.	Vorländer, D. 470.	Watts, F. 490.
Schaffer, F. 486.	Smith, W. J. 484.	Wagner, P. 494.	Wiechell, H. 472.
Schmelck, L. 485.	Späth, E. 486. 497.	Wahl, R. 499.	Wichmann 487.
Schnell 498.	Strohmer, F. 497.	Wallach, O. 472.	Wollny, E. 492.
Schrader, H. 472.	Thörner, W. 496.	474.	

Aleinige Inseraten-Aannahme
bei **Rudolf Mosse**
Annoncen-Expedition
für sämtliche Zeitungen
Deutschlands u. d. Auslandes.

Hamburg, Berlin, Breslau, Chemnitz, Köln a. Rh., Dresden, Frankfurt a. M., Leipzig, Magdeburg, Mannheim, München, Nürnberg, Prag, Stuttgart, Wien, Zürich, London.

Anzeigen.

Insertions-Gebühren
für die
60 mm breite Petitzeile
20 Pfennige.

„Universal“-Knet- und Misch-Maschine.

Patent Werner-Pfleiderer.

[93



Schutzmarke.

Beste Maschine für alle in der chemischen, pharmazeutischen und keramischen Industrie vorkommenden Mischungen, Knetungen, Malazierungen, Incorporierungen, Emulsionen etc.

Ferner Spezialitäten:

Walzwerke, Pressen, Pillenmaschinen, Siebmaschinen etc.

Werner & Pfeiderer,

Cannstatt — Berlin — Wien — Paris — London.

Pa. Referenzen. Patente in allen Ländern.

69 nur höchste Auszeichnungen. Chicago 1893: 2 Medaillen, 6 Diplome.

Prospekte gratis und franco. Versuche werden kostenlos vorgenommen.

Platinschmelze und Platinaffinerie

der Tentelw'schen chemischen Fabrik bei St. Petersburg.

[140

Chemisch reines Platin in Barren, Blech, Draht (hart oder weich), Tiegel, Schalen, Konzentrationsgefäße für Schwefelsäure und sonstige Geräte, auch nach Zeichnung.

Platinbruch wird in Zahlung genommen. — Adresse:

Tentelw'sche chemische Fabrik, St. Petersburg.

Eine Fabrik, welche als Nebenprodukt aus Rüdersdorfer Kalksteinen

gebrannten Kalk

täglich 50 bis 60 Centner gewinnt, sucht für die Herbst- und Winterzeit Absatz hierin. — Offerten erbeten unter J. J. 6609 an Rudolf Mosse, Berlin S. W.

NB. Die Fabrik zahlt gern demjenigen eine

[158

anständige Prämie, der ihr durch Nachweis zu laufendem Absatz verhilft.

Zeitschrift für anorganische Chemie.

Herausgegeben von G. Krüss. Probenummer gratis in den Buchhandlungen.

Grosses Interesse
bietet unsere reichhaltige Muster-Collection in
Buckskin, Kammgarn, Cheviots, Paletotstoffen u. Damentüchern.
Man verlange Muster; Zusendung franco, ohne Verpflichtung zum Kaufen.
Hervorragende Neuheiten. — Wirklich billige Preise.

Tuchausstellung Augsburg

Wimpfheimer & Cie.

Für 2 Mk. 90 Pfg. 1,20 Mtr. Joutat- Kammgarn 2 Hosen	für 5 Mk. 60 Pfg. 3,20 Mtr. Zwirn- Buckskin 2 Anzug	für 6 Mark 6 Mtr. engl. Leder zu einem Anzug	für 7 Mk. 50 Pfg. 3 Mtr. marineblau Cheviot 2 Anzug.
Für 8 Mk. 10 Pfg. 3 Meter 20 ctm. Helios Buckskin zu einem complete Anzug	Für 11 Mk. 2 Meter hochfeinen Diagonal zu einem Herrenpaletot	Für 13 Mk. 50 Pfg. 3 Meter Triumph-Cheviot zu einem complete Anzug	Für 18 Mk. 75 Pfg. 3 Meter Royal Kammgarn oder Cheviot zu einem Anzug
Für 7 Mk. 40 Pfg. 2 1/2 Mtr. Melton zu einem Paletot	Für 6 Mk. 5 Meter Damentuch zu einem Kleide		

Feuerwehr- Schwarze Tücher
Livree-Farbe Wasserdichte
u. Billard-Stoffe
Tücher etc

Loden
Cheviot
2 Mk.

Damentuch
1 Mk. 20 Pfg.

Muster franco
an Jedermann!

Stoffe bis zu den feinsten Qualitäten.

Die chemische Fabrik von J. F. Otto,

Frankfurt a. O., Leipzigerstr. 8

deren Fabrikate

Ceresine, Vaseline

und andere sich im Laufe etwa 20jährigen Bestehens einen Weltruf erworben haben, wie die aus allen deutschen Staaten, Russland, England, Frankreich, Spanien, Italien, Griechenland und Amerika täglich eingehenden Aufträge beweisen, soll wegen Todesfalles des Besitzers in vollem Betriebe, mit allen Grundstücken, geschultem Personal, Material-Vorräthen, Kauf-Ordres und allem Zubehör zur baldigen Uebergabe verkauft werden. Reflektanten, welche über ein Vermögen von 150—200,000 M. verfügen, erfahren Näheres bei dem gerichtl. Nachlass-Verwalter

Kaufmann und Stadtrath **Friedrich Heinsius**, Frankfurt a. Oder.

Central-Blatt.

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie.

Redaktion: Professor Dr. Rudolf Arendt
in Leipzig-Gohlis, Sidonienstrasse 7, I.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Dr. G. BODLÄNDER in Clausthal i/H. — Dr. E. FROMM in Freiburg i. B. — Dr. HEFELMANN in Dresden. — Prof. Dr. JANECEK in Agram. — Dr. RICH. JOS. MEYER in Berlin. — Dr. F. MUHLEET in Prag. — Prof. Dr. W. NERNST in Göttingen. — Prof. Dr. F. NIES in Hohenheim. — Prof. Dr. R. SACHSSE in Leipzig. — Dr. A. SAUER in Heidelberg. — Dr. V. WACHTER in Nördlingen. — Dr. A. WIHTOL in St. Petersburg.

Verlag von LEOPOLD VOSS in HAMBURG, Hohe Bleichen 34.

LXV. Jahrgang (IV. Folge. VI. Jahrgang) Band II.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände.

Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben. Preis des Bandes 30 Mark.

Inhalt: Apparate. Féry, Verbesserungen an dem Refraktometer 505. — E. v. Wülcknity, Trockenschrank 505.

Allgemeine und physikalische Chemie. J. M. Eder und E. Valenta, Absorptionsspektren von farblosen und gefärbten Gläsern etc. 506. — W. H. Perkin, Die magnetische Drehung von Verbindungen etc. 506. — S. E. Linder und Harold Picton, Lösung und Pseudolösung 507; 508. — J. E. Trevor, Leistungen und Ziele der physikalischen Chemie 508. — G. Carrara, Affinitätskoeffizienten der Alkylaldehyde etc. 508. — W. Hallwachs, Lichtbrechung und Dichte verdünnter Lösungen 508. — F. Kohlrausch und W. Hallwachs, Die Dichtigkeit verdünnter wässriger Lösungen 509. — W. Nernst, Mit der Vermischung konzentrierter Lösungen verbundene Änderung der freien Energie 509. — C. E. Linebarger, Siedepunkte verdünnter Lösungen von Wasser in Alkohol und in Äther 509. — William Ramsay, Der Durchgang von Wasserstoff durch eine Palladiumwand und der Druck, welchen er ausübt 510.

Anorganische Chemie. Ch. Moureu, Einwirkung von Thionylchlorid auf einige anorganische und organische Verbindungen 510. — F. A. Gooch und D. Albert Kreider, Darstellung von Chlor für Laboratoriumszwecke 511. — Charlotte F. Roberts, Einwirkung von Reduktionsmitteln auf Jodsäure 511. — Bohuslav Brauner, Fluoplumbate und freies Fluor 512. — C. Friedel, Thiohypophosphate 513. — Gibson Dyson und A. Harden, Verbindung von Chlor mit Kohlenoxyd unter dem Einfluss von Licht 513. — Wm. P. Mason, Borsäurewerke von Lardarello 513. — C. Haesserman, Gehalt der Salpeter an Perchlorat 513. — P. Villard, Kohlensäurehydrat 514. — A. Bogorodski, Darstellung der 3-Hydrate von Brom- und Chlorlithium 514; Doppelsalz von 3-Hydrat Jodlithium mit Jodblei 515. — A. Potilizin, Löslichkeit von wasserfreiem Gips 515. — Tassilly, Basische Calciumsalze 516. — Berthelot und Matignon, Bariumnitrid 516. — Henry A. Rowland, Trennung der seltenen Erden 516. — J. O. Arnold und A. A. Read, Chemische Beziehungen zwischen Kohlenstoff und Eisen 517.

Organische Chemie. Ph. Barbier und L. Roveault, Konstitution des Rhodinols aus Pelargoniumöl 517. — Martin Ekenberg, Methode zum Reinigen von käuflichem Äthyläther 518. — Arthur Schattenfroh, Kürbisöl 518. — Hugo Schiff, Triacetyl-gallussäure 519. — A. Angeli und G. Malagnini, Konfiguration einiger Glyoxime 519. — Angelo Angeli, Substanzen, welche den Ring $C_6H_5N_2O_2$ enthalten 521. — Giovanni Malagnini, Einwirkung von salpetriger Säure auf Isomethyleugenol 522. — F. Stanley

Kipping und William J. Pope, Darstellung von Sulfoderivaten des Camphers 523; Rechtsdrehendes Camphersulfochlorid 524. — Thomas B. Osborne und Clark L. Voorhees, Proteide des Weizensamens 524.

Physiologische Chemie. E. Winterstein, Die in den Membranen der Pilze enthaltenen Bestandtheile 424. — Lassar-Cohn, Säuren der menschlichen Galle 525. — V. Houdet, Studium des Kolostrums der Kuhmilch 525. — F. Hoppe-Seyler, Apparat zur Messung der respiratorischen Aufnahme und Abgabe von Gasen am Menschen etc. 526. — Ernst Laves, Respirationsversuche am gesunden Menschen 526. — W. Weintraud und E. Laves, Respiratorische Stoffwechsel im Diabetes mellitus 526; Respiratorische Stoffwechsel eines diabetischen Hundes nach Pankreasextirpation 527. — E. Salkowski, Bildung der Schwefelsäure im Organismus 528. — Selik Soskin, Kritische Geschichte der Lehre von der Fettbildung 528.

Mineralogische und geologische Chemie. S. L. Penfield, Mineralogische Notizen 528. — E. B. Hurlburt, Alaunstein von Red Mountain etc. 529. — S. L. Penfield und D. A. Kreider, Mineralogische Notizen 529. — A. C. Lane, Abhängigkeit des Brechungs-exponenten der Hornblenden etc. 530. — R. Zaloziecki, Terpenartige Kohlenwasserstoffe im Erdöl 530.

Analytische Chemie. D. Sidersky, Neuer Titrierapparat etc. 531. — S. L. Penfield, Methoden zur Bestimmung des Wassergehaltes 531. — Karl Zulkowski und Enrico Poda, Neues Prinzip der Entwässerung hygroskopischer Substanzen 532. — J. Knobloch, Neue Reihe maßanalytischer Methoden 533. — P. Mohr, Titrimetrische Bestimmung der Magenacidität 535. — Lychenheim, Bestimmung des Phosphorgehaltes in Kohlen etc. 535. — W. A. Noyes und E. D. Frohman, Maßanalytische Bestimmung vom Phosphor im Stahl 535. — J. H. Pratt, Bestimmung von Eisenoxydul in Silikaten 535. — Th. Salzer, Prüfung des Zincum sulfuricum 535. — Frederic P. Dewey, Genauigkeit der technischen Silberprobe 536. — G. Lunge, Prüfung des „präparierten Teers“ 536. — A. Jaworowski, Nachweis von Traubenzucker 537. — Andrew Scott, Zentrifugalmethoden der Milchanalyse 537.

Technische Chemie. F. Knapp, Feueriger Fluß und die Silikate 537. — F. Osmond, Struktur des Stahles 538. — J. E. Thompson, Schwefel im basischen Bessemerprozeß 538. — Ernest A. Smith, Abtreiben von Wismutalberlegierungen 538. — Joseph W. Richards, Technische Wertbestimmung von Blei-Zinn etc. 539. — Charles Fabre, Anwendung ausgewählter Hefen 539. — W. Percy Wilkinson, Zucker- und Säuregehalt der Moste von Viktoria etc. 539. — P. Petit, Oxydation der Bierwürze 539. — Tom Crossman, Analyse des Malzes 540. — W. N. Ogloblin, Bleichen auf Baumwolle fixierter Pigmente 540. — R. Ed. Liesegang, Platin-tonung 541. — N. Gréhan, Kann die Anwendung des Auerbrenners eine Vergiftung bewirken? 541. — R. B. Tatlock, Heizkraft des Rauches 541. — Walter D. Field, Pyroxylin etc. 541. — Charles S. Bush, Degras 541. — C. D. Moffat, Darstellung überfetteter Seifen 541.

Patente 541.

Namenregister.

- | | | | |
|-----------------------|--------------------------|---------------------------|-----------------------|
| Angeli, A. 519. 521. | Hallwachs, W. 508. | Mason, W. P. 513. | Rowland, H. A. 516. |
| Arnold, J. O. 517. | 509. | Matignon 516. | Salkowski, E. 528. |
| Barbier, P. 517. | Harden, A. 513. | Moffat, C. D. 541. | Salzer, T. 535. |
| Berthelot 516. | Hoppe-Seyler, F. 526. | Mohr, P. 535. | Schattenfroh, A. 518. |
| Bouveault, L. 517. | Houdet, V. 525. | Moureu, C. 510. | Schiff, H. 519. |
| Bogorodski, A. 514. | Hurlburt, E. B. 529. | Nernst, W. 509. | Scott, A. 537. |
| 515. | Jaworowski, A. 537. | Noyes, W. A. 535. | Sidersky, D. 531. |
| Brauner, B. 512. | Kipping, F. S. 523. 524. | Ogloblin, W. N. 540. | Smith, E. A. 538. |
| Bush, C. S. 541. | Knapp, F. 537. | Osborne, T. B. 524. | Soskin, S. 528. |
| Carrara, G. 508. | Knobloch, J. 533. | Osmond, F. 538. | Tassilly 516. |
| Crossman, T. 540. | Kohlrausch, F. 509. | Penfield, S. L. 528. 529. | Tatlock, R. R. 541. |
| Dewey, F. P. 536. | Kreider, D. A. 511. | 531. | Thompson, J. E. 538. |
| Dyson, G. 513. | 529. | Perkin, W. H. 506. | Trevor, J. E. 508. |
| Eder, J. M. 506. | Lane, A. C. 530. | Petit, P. 539. | Valenta, E. 506. |
| Ekenberg, M. 518. | Lassar-Cohn 525. | Pictou, H. 507. 508. | Villard, P. 514. |
| Fabre, C. 539. | Laves, E. 526. 527. | Poda, E. 532. | Voorhees, C. L. 524. |
| Féry 505. | Liesegang, R. F. 541. | Pope, W. J. 523. 524. | Weintraud, W. 526. |
| Field, W. D. 541. | Linder, S. E. 507. | Potlizin, A. 515. | 527. |
| Friedel, C. 513. | 508. | Pratt, J. H. 535. | Wilkinson, W. P. 539. |
| Frohman, E. D. 535. | Linebarger, C. E. 509. | Ramsay, W. 510. | Winterstein, E. 524. |
| Gooch, F. A. 511. | Lunge, G. 536. | Read, A. A. 517. | Wülckny, E. v. 505. |
| Gréhan, N. 541. | Lychenheim 535. | Richards, J. W. 539. | Zaloziecki, R. 530. |
| Haeussermann, C. 513. | Malagnini, G. 519. 522. | Roberts, C. F. 511. | Zulkowski, K. 532. |

Apparate.

Féry, Verbesserungen an dem Refraktometer. Um den Einfluß zu berücksichtigen, den die Temperatur auf die GröÙe der Brechung von Fl. hat, hat Vf. an seinem früher beschriebenen (92. I. 362) u. abgebildeten Refraktometer ein heizbares Gefäß angebracht. (C. r. 119. 332—34. [30/7.].) SACHSSE.

E. v. Wülckny, Trockenschrank. Der innere Trockenraum (Fig. 33) ist 30 cm lang, 20 cm tief, 25 cm hoch, dachförmig an den 4 Seiten aufsteigend bis zu 30 cm. In der Mitte des Daches sitzt ein 7 cm hoher, im Querschnitt quadratischer Schornstein mit beweglicher Ventilationsklappe. Der Boden des Innenschrankes besteht aus dünnem Cu-Blech, alles übrige ist von Eisen. Um den inneren Schrank ist ein 2 cm weiter Mantel gelegt, der nach unten eine Art Vorstoß bildet. In dem entsprechend aufsteigenden Dach des Mantels sitzt ebenfalls ein quadratischer Schornstein, der 10 cm hoch ist. Die Klappenaxe geht auch durch den äußeren Schornstein. Der Vorstoß ist aus doppeltem Eisenblech, geht 7 cm unter die Kupferplatte herab und trägt in einem Seitenschlitz die Heizvorrichtung. Letztere besteht aus einem rechteckig gebogenen Gasrohr mit je acht Brenneröffnungen an den Längsseiten. Die Gaszufuhr erfolgt einseitig durch ein stärkeres, rechtwinklig gebogenes, kurzes Ansatzstück, das in der seitlichen Verlängerung die abstellbare Luftzufuhr und einen Gashahn trägt. Die Heizvorrichtung ist abnehmbar. Die Flammen wirken auf die Mitte jeder Hälfte der Kupferplatte. Der innere Schrank ist in seinem vorderen Teile länger geschnitten; Verlängerung ist umgebogen u. mit der äußeren Hülle vernietet. Sonach ist der Trockenschrank von drei Seiten (oben ganz) mit einer warmen Luftschicht umgeben. Die Thür ist ebenfalls doppelt. Oben außen, 4 cm vom Rande, sind 12 Öffnungen, je $\frac{3}{4}$ cm weit angebracht, ebenso weit sind die entsprechenden Öffnungen an der Innenseite unterhalb der untersten gelochten Einschubplatte, 1 cm vom Kupferboden entfernt. Die Luft gelangt dadurch stets vorgewärmt in den Trockenschrank. In das Innere der Thür kann ferner CaCl_2 eingelegt werden. (Bezugsquelle: W. TEBBENJOHANN, Oldenburg.) (Z. angew. Ch. 1894. 461—62.)

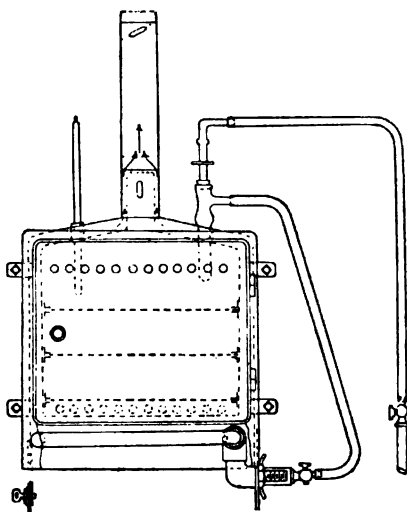


Fig. 33.

Allgemeine und physikalische Chemie.

J. M. Eder und E. Valenta, *Absorptionsspektren von farblosen und gefärbten Gläsern mit Berücksichtigung des Ultravioletts*. Von den farblosen Gläsern wurden namentlich die von SCHOTT in Jena hergestellten untersucht mit besonderer Berücksichtigung von deren Verwendung für photographische Zwecke. Am wenigsten durchlässig für die ultravioletten Strahlen erwies sich das gewöhnliche Silikatflintglas. Die größte Durchlässigkeit für ultraviolettes Licht besitzt das Leichtphosphat-Crown Glas. Kein Glas erreicht an Durchlässigkeit den Quarz; trotzdem würde ein Ersatz der Glaslinsen durch Quarzlinsen keine besonderen Vorteile bieten, weil die ultravioletten Strahlen, die durch gute Crown Gläser absorbiert werden, im zerstreuten Tageslicht nur in geringer Menge enthalten sind. *Canadabalsam*, welcher zum Verkiten der Linsen dient, absorbiert zwar auch einen Teil des ultravioletten Lichtes, ist aber unschädlich, weil er nur die Strahlen zurückhält, die auch vom Glase nicht durchgelassen werden. — Es wurden die Absorptionsspektren verschieden gefärbter Gläser bekannter Zus. unters.; die Unters. bezog sich auf Kobalt-, Kupfer-, Uran-, Mangan-, Chrom-, Nickel-, Eisen-, Goldrubin-, Kupferoxydul-, Silber-, Selen- und Holzglas. Ferner wurde das durch dünne Silber- u. Goldblättchen durchgelassene Licht spektroskopisch unters. Die Absorptionsspektren aller gefärbten bleihaltigen Gläser sind weiter gegen das weniger brechbare Ende vorgerückt, als bei den mit denselben Metallverb. gefärbten bleifreien Gläsern. Dies steht in Übereinstimmung mit der KUNDT'schen Regel, nach der die Absorptionstreifen umsomehr nach Rot hinrücken, je stärker die brechende Kraft des Lösungsmittels ist. Die Absorptionsspektren von Gold- u. Silberüberfanggläsern zeigen eine gewisse Ähnlichkeit mit den Absorptionsspektren dünner Schichten dieser Metalle. (Denkschr. d. math.-naturw. Kl. d. k. k. Akad. d. Wissensch. 61. Wien. Sep. v. Vff.) BODLÄNDER.

W. H. Perkin, *Die magnetische Drehung von Verbindungen, in welchen die Acetylgruppe angenommen wird, oder welche für Ketoderivate gehalten werden*. Teil II. (Forts. von 92. II. 958). Das Acetylaceton verhält sich in bezug auf magnetische Drehung wie ein Hydroxylderiv., während sein Methyläther ein Gemisch eines Ketons mit einem isomeren Hydroxylderivat zu sein scheint. Die Eigenschaften des *Dimethylacetylacetons* sind die eines Ketons, wodurch bestätigt wird, daß der Eintritt von Alkylgruppen den Hydroxylylcharakter verschwinden läßt. Das *Allylacetylaceton* besteht bei gewöhnlicher Temperatur hauptsächlich in der Hydroxylylform $\text{CH}_3\cdot\text{C}(\text{OH})\text{:C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$, u. geht bei Temperaturerhöhung größtenteils in die Ketonform $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$ über. Nach schnellem Abkühlen auf 15° bleibt die Ketonform längere Zeit erhalten u. geht nur allmählich in die Hydroxylylform über, was durch die Volumveränderung beim Stehen bei 15° konstatiert wurde. Die Bestimmung des Brechungsvermögens des Allylacetylacetons bestätigte die aus der magnetischen Drehung gezogenen Schlüsse. Daß *Acetylaceton* bei gewöhnlicher Temperatur hauptsächlich in der Form $\text{CH}_3\cdot\text{C}(\text{OH})\text{:CH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$ existiert, wurde dadurch bestätigt, daß das von CLAISEN dargestellte *Hydracetylaceton*, $\text{CH}_3\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$, in der Moleküldrehung sich um einen Betrag vom Acetylaceton unterscheidet, welcher der gewöhnlichen Differenz zwischen gesättigten u. ungesättigten Verb. analoger Konstitution entspricht. Es ist möglich, daß das Hydracetylaceton zum geringen Teil auch in der Form $\text{CH}_3\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}\text{:C}(\text{OH})\cdot\text{CH}_3$ existiert. Der *Äthyläther der Monocarboxyäthylacetessigsäure* besteht bei gewöhnlicher Temperatur hauptsächlich in der Form $\text{CH}_3\cdot\text{C}(\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_2\text{H}_5)\text{:CH}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ (?) und geht bei Erwärmung teilweise in die gesättigte Form $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}(\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5)_2\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ über. Die Drehung des Äthyläthers der β -Äthoxyerotonsäure ergibt, daß diese Substanz ungesättigt

u. eine fumaroide Verb. von Formel I. ist, die dem β -Methoxycumarsäureäthyläther von Formel II. entspricht:



Auch das Brechungsvermögen und die Dispersion des Äthers sind höher, als für eine ungesättigte Verb. sich berechnen läßt. Die magnetischen Drehungen von *Acetessigestermethylläther*, *Dimethylacetessigestermethylläther*, *Dimethylacetessigesteräthylläther* und *Diäthylacetessigesteräthylläther* wurden gleichfalls bestimmt und ergeben nahezu die berechneten Werte. Durch die Verdünnung mit Essigsäureanhydrid wird die Menge des in Ketonform vorhandenen *Acetylacetons* etwas vermehrt, aber die Vermehrung ist zu klein, um die Inaktivität des Essigsäureanhydrids gegen einen Körper zu erklären, der zum größeren Teil in der Hydroxylform existiert. Die Beobachtungsergebnisse von D., der magnetischen Drehung und teilweise des Brechungsvermögens der untersuchten Stoffe werden in extenso mitgeteilt. (J. Chem. Soc. London 85. 815—28.)

BODLÄNDER.

S. E. Linder u. Harold Picton, Lösung und Pseudolösung. Teil II. (Forts. v. 92. I. 367.) Durch die Einw. von H_2S auf verdünntere Legg. von arseniger Säure wurde eine Leg. von Arsensulfid hergestellt, welche nicht nur diffusibel, sondern auch durch ein poröses Gefäß filtrierbar ist. Die Vff. unterscheiden 4 Grade der Leg. von As_2S_3 , solche mit Aggregaten, die unter dem Mikroskop sichtbar sind, solche, die unsichtbar, aber nicht diffundierbar, solche, die diffundierbar, aber nicht filtrierbar und solche, die diffundierbar und filtrierbar sind, aber in TYNDALL's Versuch einen Lichtstrahl polarisieren. Die meisten Versuche wurden mit den letzten beiden „vollkommenen“ Legg. angestellt. Die koagulierende Kraft von Metallsalzen unterscheidet sich scharf, je nach der Wertigkeit der Metalle. Die Salze der dreiwertigen Metalle koagulieren am stärksten, die der zweiwertigen etwa $\frac{1}{10}$ so stark u. die der einwertigen weniger als $\frac{1}{1000}$ so stark. Das zeigt sich auch in der Koagulierkraft von Ferro- und Ferrisalzen. Auch die negativen Gruppen der Salze zeigen Verschiedenheiten; die Koagulierkraft der Halogene ist gleich und die des Kations der Arsensäure ist gleich der des Kations der Phosphorsäure. Die Wirkung aufeinander folgender Zusätze von Salzen derselben Gruppe ist eine Vermehrung der Koagulation, während der Zusatz eines Salzes einer anderen Gruppe die Koagulierung verhindert. Wenn z. B. zuerst Chlorkalium und darauf Chlorstrontium zugesetzt wird, so giebt es ein Maximum des Chlorkaliumgehaltes, bis zu welchem ein weiterer Zusatz von Chlorkalium die Menge des zur Koagulierung nötigen Chlorstrontiums vermehrt. Die Vff. halten es für möglich, auf das Verhalten gegen Pseudolösgg. eine Bestimmung der Valenz eines Metalles in einer Verb. zu gründen. Auch der große Unterschied in der Koagulierwirkung von freier Arsen- u. Phosphorsäure und ihrer Salze kann für gewisse Unterss. von Nutzen sein, ebenso wie der große Unterschied zwischen Schwefelsäure und schwefliger Säure, während Sulfite und Sulfate annähernd gleiche Wirkung haben. Die D. der Legg. ist genau proportional dem Gehalt. Sorgfältigste Unterss. ergeben, daß abgesehen von der durch die Verd. des Fällungsmittels hervorgerufenen Kontraktion keine Volumveränderung bei der Koagulierung eintritt. Die Steighöhe der Legg. von Arsensulfid in kapillaren Röhren ist genau gleich derjenigen des W. Die Legg. von As_2S_3 scheinen einen kleinen osmotischen Druck auszuüben, z. B. eine 4% ige Leg. einen solchen von 17 mm W. — Die Legg. der Dextrosate von Uran und Eisen zerstreuen das Licht und sind nicht filtrierbar; die Eisenverb. ist in Ggw. von NH_3 u. Salmiak filtrierbar u. zerstreut das Licht nicht.

Das Wolframat $60 \text{ WO}_3 \cdot 3 \text{ P}_2\text{O}_5 \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{VO}_3 \cdot 18 \text{ BaO} + 150 \text{ H}_2\text{O}$ zerstreut nicht das Licht u. ist filtrierbar. (London Chem. Soc. [21/6.*]; Chem. News 70. 59.) BODL.

S. E. Linder u. Harold Picton, *Lösung und Pseudolösung*. Teil III. (Vgl. vorst. Ref.) Lässt man einen Strom durch eine Lsg. von *Arsentrisulfid* gehen, so wird dasselbe von der negativen Elektrode und weniger von der positiven zurückgestoßen, ohne daß merkliche Elektrolyse eintritt. *Anilinblau* wird von der negativen, *Magdalarot* u. *Methylviolett* von der positiven, *Schwefel* u. *Jod* von der negativen Elektrode zurückgestoßen. In einem absoluten Nichtleiter, wie z. B. in CS_2 , wird Jod nicht von der Elektrode zurückgestoßen. Auch Indigo, welches in W. von der Kathode zurückgestoßen wird, bleibt in P.Ae. unbeeinflusst. Verdoppelt man die Länge einer Schicht von *Arsensulfid*lsg., so verringert sich die Geschwindigkeit der Abstoßung um die Hälfte. Vermischt man Lsgg., die an entgegengesetzten Polen Abstoßung erfahren, so tritt vollkommene Koagulierung der gel. Stoffe ein, oder es vermindert sich wenigstens die Vollkommenheit des Lösungszustandes. Die Aggregate, die dabei entstehen, werden zusammen von einer Elektrode zurückgestoßen. Mischt man z. B. wss. Lsgg. von *Anilinblau* mit Lsgg. von *Magdalarot* in verd. A., so tritt Koagulation ein. Wss. Lsgg. von *Anilinblau* geben mit wss. Lsgg. von *Magdalarot* eine minder vollkommene Lsg., in der Zurückstoßung von der Kathode eintritt, so lange nicht *Magdalarot* im großen Überschuss vorhanden ist. Löst man das aus wss. *Anilinblau* und alkoh. *Magdalarot* erhaltene Koagulum in konz. A., so erhält man eine vollkommene Lösung, aus der *Anilinblau* und *Magdalarot* getrennt zurückgestoßen werden. Wird eine minder vollkommene Lsg. zweier Substanzen von entgegengesetzter Zurückstoßung, z. B. eine wss. Lsg. von *Anilinblau* u. *Methylviolett* mit einer Lsg. von *Ferrihydrat* versetzt, so fallen alle drei Substanzen aus. Fügt man aber zu einer vollkommeneren Lsg. von *Anilinblau* u. *Methylviolett* *Ferrihydrat*, welches für sich vom positiven Pol zurückgestoßen wird, so fällt *Anilinblau*, das am negativen Pol Zurückstoßung erfährt, aus, während das positive *Methylviolett* in Lsg. bleibt. Dies giebt ein neues Hilfsmittel, über die Vollkommenheit einer Lsg. Aufschluß zu erlangen, wo die optische Methode versagt. Auch die Filtration ist hierfür von Nutzen; so koaguliert *Arsensulfid* (positiv und negativ) nicht mit *Anilinblau* (negativ), vereinigt sich aber mit demselben, da *Anilinblau* beim Filtrieren des Gemisches durch eine poröse Masse nicht hindurchgeht. (London Chem. Soc. [21/6.*]; Chem. News 70. 59—60. 3/8.) BODLÄNDER.

J. E. Trevor, *Die Leistungen u. Ziele der physikalischen Chemie*. Der Vf. hebt namentlich die Bedeutung des Energiebegriffes für die Chemie hervor und erblickt das Ziel der physikalischen Chemie in der Abwendung von mechanischen Vorstellungen, Verzichtleistung auf Erklärungen und alleiniger Feststellung des tatsächlichen Zusammenhanges. (Congress of Chemists. San Francisco. [7/6.*]; J. Amer. Chem. Soc. 16. 516—23.) BODLÄNDER.

G. Carrara, *Die Affinitätskoeffizienten der Alkylsulfide für die Alkyljodide*. (Gaz. chim. ital. 24. [2.] 68—75. — C. 94. 2. 266.) ARENDT.

W. Hallwachs, *Über Lichtbrechung und Dichte verdünnter Lösungen*. Aus seinen früheren Bestimmungen des Brechungsvermögens verdünnter wss. Lsgg. von Elektrolyten und Nichtelektrolyten, sowie aus den vom Vf. gemeinsam mit KOHL-RAUSCH (92. II. 1044) bestimmten Dichten der nämlichen Lsgg. berechnet der Vf. die Brechungsvermögen der gelösten Stoffe nach den Gleichungen: $R = \frac{n-1}{d}$ und $R' = \frac{1}{d} \frac{n^2-1}{n^2+2}$. Es ergab sich für alle untersuchten Stoffe (*Essigsäure*, *Weinsäure*, *Zucker*, *Schwefelsäure*, *Salzsäure*, *Chlornatrium*, *Bittersalz*, *Zinkvitriol*, *Natrium-*

carbonat), daß das Brechungsvermögen für jede Substanz innerhalb großer Intervalle der Verdünnung konstant bleibt. Die molekularen Differenzen der Brechungsexponenten zwischen Lsg. und Wasser ändern sich allerdings sehr erheblich mit der Verdünnung, z. B. bei H_2SO_4 von 0,002 67—0,008 52, das Brechungsvermögen aber bleibt wegen der parallelen Änderung des Molekularvolums fast völlig konstant und zeigt nur Abweichungen von weniger als 1%. (WIEDEMANN's Ann. 53. 1—13. Jugenheim.)

BODLÄNDER.

F. Kohlrausch u. W. Hallwachs, *Über die Dichtigkeit verdünnter wässriger Lösungen.* Über den Hauptinhalt der Abhandlung ist nach anderer Quelle schon (92. II. 1044) berichtet worden. Die Molekularvolumen aller untersuchten Körper nehmen bei steigender Verdünnung zu. Diese Zunahme erfolgt bei Schwefelsäure bei Verdünnung bis auf $\frac{1}{2}$, Normal regelmäßig und langsam. Das Molekularvolumen beträgt bei 10-fach Normalleg. 20,07, bei Normalleg. 16,96, bei $\frac{1}{2}$, Normalleg. 16,25; von da an aber erfolgt bei weiterer Verdünnung eine sehr erhebliche Zunahme des Molekularvolums, das bei $\frac{1}{100}$ Normal nur 9,32, bei $\frac{1}{400}$ nur 6,93 beträgt u. gegen 4 zu konvergieren scheint. Ähnlich verhalten sich Phosphorsäure, Weinsäure, Monochloressigsäure, Magnesium- und Zinksulfat; dagegen zeigen Chlornatrium, Natriumcarbonat, Salzsäure, Essigsäure und Zucker keine abnorme Abnahme der Molekularvolumen bei den stärksten Verdünnungen. (WIEDEMANN's Ann. 53. 14—42. Straßburg und Dresden.)

BODLÄNDER.

W. Nernst, *Über die mit der Vermischung konzentrierter Lösungen verbundene Änderung der freien Energie.* HELMHOLTZ hat gezeigt, daß die elektromotorische Kraft zweier gegen einander geschalteter, mit verschiedenen konzentrierten Zinkchloridlegg. beschickter Kalomelelemente von der Temperatur nahezu unabhängig ist. Es folgt hieraus, daß die maximale Arbeit, die bei Vermischung zweier konzentrierter Legg. von Zinkchlorid von verschiedenem Gehalt gewonnen werden kann, dem Äquivalent der entwickelten Wärme gleich ist, daß also die Änderung der freien Energie mit der der Gesamtenergie zusammenfällt. Gleiches ergibt sich für die beim Vermischen gewisser konzentrierter Schwefelsäurelegg. von verschiedenem Gehalt zu gewinnende Arbeit aus den Dampfspannungen und aus den Verdünnungswärmen der Schwefelsäurelösungen. Lösungen, die sich wie die von Zinkchlorid und von H_2SO_4 verhalten, bei denen also die maximale Arbeit, die bei Änderung der Zus. zu gewinnen ist, durch die begleitenden Wärmeerscheinungen gemessen wird, nennt der Vf. „ideale konzentrierte Lösungen“. Es wird auf die Reziprozität aufmerksam gemacht, die zwischen diesen Legg. und den ideal verdünnten Legg. besteht; bei jenen ist die Änderung der Gesamtenergie gleich derjenigen der freien Energie, bei diesen verschwindet die Änderung der Gesamtenergie gegen die Änderung der freien Energie. (WIEDEMANN's Ann. 53. 57—68.)

BODLÄNDER.

C. E. Linebarger, *Die Siedepunkte verdünnter Lösungen von Wasser in Alkohol und in Äther.* Die Siedepunkte bei 756 mm betragen für Legg. in reinem Alkohol:

Teile W. in 100 Gewichtsteilen A.	0	0,241	0,876	1,810	2,443	4,497
Temperatur	78,1	78,090	78,078	78,053	78,009	77,990°.
Teile W. in 100 Gewichtsteilen A.	5,898	9,222	10,650	16,856	18,781	
Temperatur	78,011	78,088	78,198	78,440	78,583°.	

Es besteht also ein Minimum des K. bei einem Gehalt von 4,497 Teilen W. in 100 Teilen A. Die K. von Äther nehmen bei Wasserzusatz bis zur Sättigung kontinuierlich ab. Es betragen K_{150} :

Teile W. in 100 Gewichtsteilen Äther	0	0,122	0,176	0,178	0,311
Temperatur	34,4	34,322	34,299	34,295	34,235°

Teile W. in 100 Gewichtsteilen Äther	0,417	0,517	0,657	0,821	1,092
Temperatur	34,210	34,180	34,158	34,128	34,098°
Teile W. in 100 Gewichtsteilen Äther	1,320		1,326	(ges. Lag.)	
Temperatur	34,074		34,070°		

(Chem. News 70. 52—53. 3/8.)

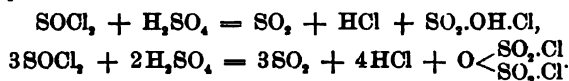
BODLÄNDER.

William Ramsay, *Der Durchgang von Wasserstoff durch eine Palladiumwand und der Druck, welchen er ausübt*. Umgibt man ein von Palladiumwänden begrenztes Gefäß, welches mit einem von Wasserstoff verschiedenen Gase gefüllt ist, mit Wasserstoff, so muß, da Palladium nur für Wasserstoff, nicht aber für andere Gase durchlässig ist, der Druck im Inneren der Zelle so lange steigen, bis die Druckvermehrung dem Druck des Wasserstoffs außerhalb der Zelle gleich ist. Dieser Vers., welcher häufig zur Erklärung der Lehre vom osmotischen Druck angeführt wird, ist noch niemals ausgeführt worden. Der Vf. hat denselben bei verschiedenen Füllungen der Zelle durchgeführt. Die Temperaturen mußten immer höher sein, als diejenige, bei der sich Palladiumwasserstoff unter atmosphärischem Druck völlig dissociert (223°), weil unterhalb dieser Temperatur Palladium für Wasserstoff nicht durchlässig ist. Die beobachtete Druckvermehrung im Inneren der Zelle war immer nahezu dem Druck des Wasserstoffs außerhalb der Zelle gleich. Bei Füllung der Zelle mit Stickstoff war das Verhältnis des Überdruckes zum Wasserstoffdruck bei 280 u. 335° 0,8984—0,9362 : 1. Bei Füllung mit Kohlensäure war bei 280° das Verhältnis 0,962 : 1, bei Kohlenoxyd bei 280° 0,9545 : 1, bei Cyan bei 280° 0,9693 : 1. War die Zelle mit Luft, Stickoxyd oder Stickoxydul gefüllt, so wurde der freie oder gebundene Sauerstoff durch den Wasserstoff in W. verwandelt, so daß für die Bestimmung des Überdruckes der Druck des zurückgebliebenen Stickstoffs in Rechnung zu ziehen war. Die Menge des bei Stickstofffüllung eintretenden Wasserstoffs im Verhältnis zu dem außerhalb der Zelle befindlichen war größer, wenn letzterer mit Stickstoff vermischt war, als wenn reiner Wasserstoff die Zelle umgab. Der Vf. glaubt, daß Palladium auch oberhalb der Zersetzungstemperatur des Palladiumwasserstoffs im stande ist, vorübergehend Wasserstoffmoleküle in Atome zu spalten, u. daß in Form von Atomen der Wasserstoff das Palladium passiert. (Philos. Mag. [5.] 38. 206—18. Physik. Soc. [25/5*].)

BODLÄNDER.

Anorganische Chemie.

Ch. Moureu, *Einwirkung von Thionylchlorid auf einige anorganische u. organische Verbindungen*. Das Thionylchlorid, SOCl_2 , wirkt verschieden. Mit Mineralsäuren entstehen die entsprechenden Chlorhydrine, mit Aldoximen entstehen Entwässerungsprodukte, Nitrile, gegen Oxalsäure u. Ameisensäure wirkt das Thionylchlorid genau wie Schwefelsäure, indem es CO_2 und CO entwickelt. Mit Schwefelsäure erhält man ein Gemisch von Monochlorhydrin, $\text{SO}_2\text{OH.Cl}$, K. 158°, und von Pyrochlorhydrin, $\text{O} < \begin{smallmatrix} \text{SO}_2\text{Cl} \\ \text{SO}_2\text{Cl} \end{smallmatrix}$:



Eine sehr heftige Rk. erfolgt zwischen Thionylchlorid u. Salpetersäure. Orthophosphorsäure, Metaphosphorsäure und Borsäure werden ebenfalls angegriffen, die Rk. liefs sich aber nicht ganz bis zu Ende führen. Über Ameisensäure u. Oxalsäure wurde schon oben das nötige bemerkt. Aus Aldoximen entstehen Nitrile:



Umgewandelt nach dieser Gleichung wurden Benzaldoxim, Isovaleraldoxim und Önanthaldoxim. (C. r. 119. 337—40. [30/7.*]; Bull. Soc. Chim. Paris [3.] 11. 767 bis 770. 5/8.) SACHSSE.

F. A. Gooch u. D. Albert Kreider, *Darstellung von Chlor für Laboratoriumszwecke*. PEBAL zeigte, daß das bei gewöhnlicher Temperatur aus einem Gemenge von Kaliumchlorat u. Chlornatrium durch Einw. von verd. Schwefelsäure entwickelte Gas zu nahezu gleichen Teilen aus Chlor u. Chlordioxyd besteht. SCHACHERL fand dann, daß sich die Ausbeute an Chlor je nach der Konzentration u. der Temperatur der Säure bis zu 95% steigern ließe. Danach scheint es am vorteilhaftesten zu sein, wenn man die Chloratlösung allmählich zu heißer starker Säure fließen läßt. Die Verss. der Vff. ergaben, daß sich auch S. vom spez. Gewicht 1,10 zur Erreichung einer sehr befriedigenden Ausbeute an Chlor verwenden läßt. Als automatischer Generator wird ein kleiner KRPP'scher Apparat benutzt, welcher in den beiden unteren Kammern etwa $\frac{1}{2}$ l Fl. faßt. Die erforderliche Temperatur läßt sich sicher erreichen durch Umgeben der beiden unteren Kammern mit einem Metallrohre, durch welches man Dampf leitet; auch kann man den ganzen Apparat in h. W. stellen. Das Chlorat wird geschmolzen in Stangen oder Stücken angewandt und die auf 60 bis 70° angewärmte S. allmählich langsam zugegeben. Läßt man die Säure kalt auf das Chlorat einwirken, so können durch plötzliche Dissociation des entstandenen Chlordioxyds explosionsartige Erscheinungen hervorgerufen werden. Das so entwickelte Gas enthält immer noch 15—20% Chlordioxyd. Die Zers. desselben läßt sich jedoch vervollkommen, wenn man den Gasstrom langsam eine kleine, mit heiß gesättigter konz. salzsaurer Manganchlorürlsg. gefüllte Waschflasche passieren läßt. Für die meisten Laboratoriumszwecke ist das gewaschene Gas rein genug; man erhält es ganz frei von Chlordioxyd, wenn man es noch durch ein mit Asbest gefülltes und durch einen Bunsenbrenner erhitztes Rohr hindurchleitet. Da 1 g KClO_3 nahezu $\frac{1}{2}$ l Cl liefert, so kann man mit einem sehr kompensiösen Apparat größere Gasmengen entwickeln. Der in beistehender Fig. 34 abgebildete Apparat, welcher aus einem in der Mitte verjüngten Reagensrohr mit seitlichem Ansatz, Trichterrohr, Glashahn und einem äußeren Kolben besteht, welcher mit heißem W. gefüllt wird, funktioniert beträchtliche Zeit hindurch mit großer Regelmäßigkeit. (Z. anorg. Ch. 7. 17—21. 4/8. [26/5.].) MEYER.

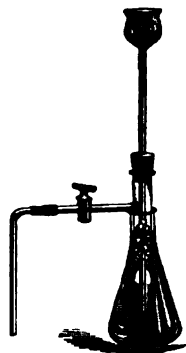
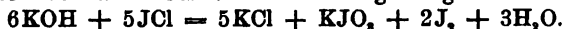


Fig. 34.

Charlotte F. Roberts, *Die Einwirkung von Reduktionsmitteln auf Jodsäure*. Stickoxyd wird durch Jodsäurelsgg. nur langsam absorbiert, und eine Einw. findet nicht beim Durchleiten durch die Lsg., sondern erst bei längerer Berührung statt. Enthält das Stickoxyd oder die Jodsäure HCl , so erfolgt eine Rk., ohne daß Jod frei gemacht wird. Vielmehr bildet sich hierbei Monochlorjod. Auch andere reduzierende Stoffe wirken in Ggw. von HCl auf Jodsäure nicht unter Entbindung von Jod, sondern von Monochlorjod. Es wurde festgestellt, daß 2 Mol. Jodkalium zu 1 Mol. Jodsäure in Ggw. eines Überschusses von HCl gegeben werden mußten, ehe Jod frei gemacht wird. Dies spricht dafür, daß die Rk. erfolgt:



Das Verhältnis $1\text{HJO}_3 : 2\text{KJ}$ wurde auf mehreren von einander unabhängigen Wegen ermittelt; eine Methode beruhte auf der Rk. zwischen Jodchlorid u. Kaliumdicarbonat, wobei nach GAY-LUSSAC die Umsetzung erfolgt:



Da die Berechnung auf der Grundlage, daß 5 JCl 4 Jod frei machen, zu den nämlichen Resultaten führte, wie die anderen Methoden, ist hierdurch auch die Richtigkeit der von GAY-LUSSAC aufgestellten Umsetzungs-gleichung erwiesen. Setzt man zu einem Gemisch von Jodsäure und HCl Jod, so bleibt die Lsg. farblos, und man kann freies Jod erst nachweisen, wenn man die Lsg. mit Natriumdicarbonat versetzt. In der sauren Lsg. werden 4 Atome Jod auf 1 Mol. HJO₃ verbraucht, ehe ein weiterer Zusatz von Jod sich durch die Färbung von Chlf. bemerkbar macht. Es entspricht dies der Gleichung:

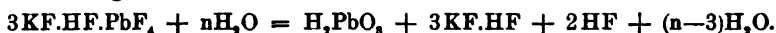


(Am. J. Science, SILLIMAN [3.] 48. 151—58. Yale College.)

BODLÄNDER.

Bohuslav Brauner, *Fluophumbate und freies Fluor* (vgl. 94. I. 1048; II. 74). Das saure Kaliumsalz der Orthofluorbleisäure, H₂PbF₄, das *Trikaliummonohydro-orthophumbat*, 3KF.HF.PbF₄, läßt sich folgendermaßen gewinnen: 1. Durch Behandeln des frisch gefällten Oxydes Pb₂O₃.3H₂O mit einem Gemisch von saurem Kaliumfluorid und wss. Flußsäure. 2. Durch Eintragen einer Schmelze von PbO₂ und KOH (Molekularverhältnis 1 : 3) in einen großen Überschufs von Flußsäure. 3. Durch Lösen von 3 Mol. KF.HF in überschüssiger Flußsäure und Zufügen von 1 Mol. Bleitetraacetat.

Zur Analyse wurde das Salz mit W. zersetzt, das abgeschiedene PbO₂ auf gewogenem Filter bei 105° getrocknet und ein aliquoter Teil des noch was-erhaltigen Nd. durch Erhitzen zu beginnender Rotglut in Monoxyd verwandelt. Im Filtrate wurde das Kalium als Sulfat bestimmt. Das Fluor wurde nach PENFIELD in einem besonders konstruierten Apparat als Siliciumfluorid ausgetrieben und in einer Lsg. von KCl in wss. A. absorbiert. Der Wasserstoffgehalt des Salzes wurde durch Glühen desselben mit Natriumcarbonat und Auffangen des gebildeten W. bestimmt. Die krystallographische Unters. des Salzes ergab Winkelwerte, welche zeigen, daß seine Form jener des von MARIGNAC dargestellten analogen Zinnsalzes ähnlich ist. W. zersetzt wie folgt:



Die Zers. durch die Wärme findet in folgenden zwei Stadien statt:



Es ist hiermit der erste verläßliche chemische Weg gegeben, um freies Fluor darzustellen. — Eine die Fluorbleisäure enthaltende Lsg. erhält man durch Auflösen von Bleitetraacetat in starker Flußsäure; dieselbe scheidet PbO₂ ab. Die Darst. des wasserfreien *Bleitetrafluorids* geschieht durch Eintragen des pulverförmigen K-Salzes in k. konz. Schwefelsäure. Es entsteht unter Entwicklung von HF erst eine klare Lsg. und dann eine citronengelbe, gallertartige Emulsion, welche wahrscheinlich die kolloidale Modifikation von PbF₄ enthält. Beim Erhitzen auf 100—110° scheidet sich ein schweres, citronengelbes Pulver ab, welches durch W. unter Abscheidung von PbO₂ zers. wird und aus Jodkalium Jod in Freiheit setzt. Die Reindarstellung des Tetrafluorides gelang bisher nicht, da die anwesende Schwefelsäure sich auf keine Weise beseitigen ließ, ohne daß sich das Fluorid zersetzte. Eine gelbe Lösung von PbF₄ in überschüssiger Schwefelsäure schied beim Erwärmen auf 100° unter Entw. von HF orangegelbe Krusten ab. Die Rk. dauerte über zwei Monate. Beim Zers. mit W. schied die Substanz PbO₂ ab, u. die Fl. enthält nur Schwefelsäure. Danach kann der Körper nur *Bleidisulfat*, Pb(SO₄)₂, sein, analog dem bekannten Zinnsalz, SnS₂O₆. Die hier beschriebenen Verbb. sind ein weiterer Beweis für die Stellung des Bleies in der vierten Gruppe des MENDELEJEFF'schen Systems.

Die Differenz, welche MOISSAN bei der Dichtebestimmung des Fluorgases mit der theoretischen Dichte (F. 19°) erhielt: 1,265 statt 1,3165, erklärt Vf. daraus, daß

das Fluorgas nicht nur Moleküle F_2 , sondern auch freie Atome F , enthält, eine Auffassung, welche gestützt wird durch die auffallend große chemische Verwandtschaft, welche dieses Gas zu vielen Substanzen zeigt. (Z. anorg. Ch. 7. 1—12. 4/8. [3/6.] Prag. Chem. Lab. d. k. k. böhm. Univ.) MEYER.

C. Friedel, Thiohypophosphats. Diese neuen, den unterphosphorsäuren Salzen entsprechenden Verb. hat Vf. durch Erhitzen der betreffenden Metalle mit Phosphorpentasulfid oder mit rotem Phosphor und Schwefel in den berechneten Verhältnissen erhalten. Das Erhitzen wird in zugeschmolzenen Röhren und bei Rotglut vorgenommen, worüber Vf. spezielle Vorschriften giebt. Die Darstellung mit rotem Phosphor und Schwefel in den berechneten Verhältnissen ist der mit Phosphorpentasulfid vorzuziehen, weil man das Thiohypophosphat dann ganz rein und krystallisiert erhält, was anderenfalls nicht eintritt. Die Reinigung des Produktes ist nicht immer leicht. Das Eisenthiohypophosphat kann durch Behandlung mit verd. Natronlauge gereinigt werden, die das Phosphorsulfid leichter angreift, als das Thiohypophosphat, oder auch dadurch, daß man die Substanz auf Rotglut erhitzt, wobei das Phosphorpentasulfid abdestilliert, während das Eisenthiohypophosphat dieser Behandlung widersteht, wenn man die Luft ausschließt. An der Luft erhitzt, brennt das Eisenthiohypophosphat mit Flamme, bei gewöhnlicher Temperatur ist es unveränderlich, was bei anderen Thiohypophosphaten nicht immer der Fall ist.

Eisenthiohypophosphat, $P_2S_5Fe_3$, bildet glänzende, grauschwarze, hexagonale, graphitähnliche Blättchen, im durchfallenden Lichte braun, ohne Einwirkung auf das polarisierte Licht. *Aluminiumthiohypophosphat*, weiß, krystallinische M., die an der Luft matt wird und von W. unter Entwicklung von H_2S zers. wird. *Zinkthiohypophosphat*, blaßgelbe, krystallinische M. *Kupferthiohypophosphat*, $P_2S_5Cu_3$, braungelbe M., die aus kleinen Nadeln besteht. *Bleithiohypophosphat*, $P_2S_5Pb_3$, orangegelbes, krystallinisches Pulver, das stark auf das polarisierte Licht wirkt und von W. nicht angegriffen wird, so daß man es durch Kochen mit Wasser von dem überschüssigen Pentasulfid befreien kann. *Silberthiohypophosphat*, $P_2S_5Ag_3$, schwefelgelbe Masse. *Quecksilberthiohypophosphat*, $P_2S_5Hg_3$, schwefelgelbe, blättrig krystallinische M., leicht spaltbar, auf das polarisierte Licht einwirkend, zersetzt sich mit W. langsam unter H_2S -Entwicklung. Das Quecksilbersalz läßt sich auch unter gewissen Vorsichtsmaßregeln sublimieren. *Zinnthiohypophosphat*, $P_2S_5Sn_3$ und $P_2S_5Sn_2$. Je nach den Mengenverhältnissen zwischen dem Metall, Phosphor u. Schwefel bei der Darstellung erhält man die eine oder die andere Verb. Beide sind orangegelbe bis braungelbe Massen, die leicht von W. zers. werden. (C. r. 119. 260—64. [23/7.*]) SACHSE.

Gibson Dyson und A. Harden, Über die Verbindung von Chlor mit Kohlenoxyd unter dem Einfluß von Licht. (Vorläufige Mitteilung.) Ein Gemisch gleicher Volume Chlor u. Kohlenoxyd wurde dem von einer bestimmten Menge Manganiumband ausgestrahlten Licht exponiert, u. die Menge des nach jeder Belichtung in Rk. getretenen Gases wurde an dem Steigen der Schwefelsäure in einem Manometer gemessen. Es ergab sich eine Periode der photochemischen Induktion, indem von mehreren nach einander in gleicher Entfernung abgebrannten, gleich großen Stücken Manganiumband ein Steigen von 1, 8,5, 18, 20 und 24 Skalenteilen hervorgerufen wurde. (London Chem. Soc. [21/6.*]; Chem. News 70. 58—59. 3/8.) BODLÄNDER.

Wm. P. Mason, Die Borsäurewerke von Lardarello. Der Vf. beschreibt aus eigener Anschauung die Borsäurewerke von Lardarello bei Volterra in Italien, ohne Neues zu bringen. (Baltimore Meeting [28/12.* 93.]; J. Amer. Chem. Soc. 16. 538—40.) BODLÄNDER.

C. Haussermann, Über den Gehalt der Salpeter an Perchlorat. Der Vf. bestätigt die Angabe von HELICH (94. I. 875), daß viele Salpeter Perchlorat ent-

halten. Solche Salpetersorten geben erst gegen Ende der Destillation, wenn die Temperatur über 100° steigt, eine stark chlorhaltige Salpetersäure. Zur Zerstörung des Perchlorats schmilzt man den Salpeter in gußeisernen Kesseln über freiem Feuer, bis kein Perchlorat zugegen ist, unterbricht aber die Erhitzung vor der Bildung von Nitrit. Das Perchlorat scheint schon in der Caliche enthalten zu sein. (Chem.-Ztg. 18. 1206—7. 8./8.)

BODLÄNDER.

P. Villard, *Kohlensäurehydrat*. Dieses von WROBLEWSKI (82. 148. 420. 449) entdeckte Hydrat hat die größte Ähnlichkeit mit dem vom Vf. (94. I. 814) beschriebenen Stickoxydulhydrat. Diese Verbb. mit starker Dissociationsspannung zers. sich unter der maximalen Spannung des Gases bei wenig erhöhter Temperatur ($+10^{\circ}$ und $+12^{\circ}$) und entstehen unter denselben Bedingungen. Auch die Krystallform ist dieselbe, u. keine derselben wirkt auf das polarisierte Licht. Die analytischen Resultate mit dem Kohlensäurehydrat führen zu der Formel $\text{CO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, die also der des Stickoxydulhydrats, $\text{N}_2\text{O} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, ganz ähnlich ist. Diese Ähnlichkeit in den Formeln scheint dem Vf. ein allgemeines Gesetz für alle Gashydrate (mit Ausnahme der Hydrate der Wasserstoffsäuren) zu sein, und in der That haben nach seiner Unters. auch die Hydrate von schwefliger Säure u. von Chlormethyl die entsprechende Zus. nach den Formeln $\text{SO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und $\text{CH}_3\text{Cl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und auch dieselbe Krystallform wie die Hydrate von CO_2 u. N_2O . Keines dieser Hydrate wirkt auf das polarisierte Licht, während nach ROOZEBOOM das Hydrat des Chlors sich allerdings in dieser Beziehung anders verhält. Dem Vf. erschien dagegen auch das Chlorhydrat vollständig inaktiv. (C. r. 119. 368—71. [6/8.].)

SACHSSE.

A. Bogorodski, *Darstellung der 3-Hydrate von Brom- und Chlorlithium*. Durch Abkühlung auf -40° konnten aus $\text{LiBr} + 4\text{H}_2\text{O}$ Krystalle von $\text{LiBr} + 3\text{H}_2\text{O}$ erhalten werden. Um die Krystalle von der Lsg. zu trennen, stellte Vf. sich folgende Legg. dar: 1. $\text{LiBr} + 3,5 \text{ aq.}$, 2. $\text{LiBr} + 3,6 \text{ aq.}$, 3. $\text{LiBr} + 3,7 \text{ aq.}$, 4. $\text{LiBr} + 3,8 \text{ aq.}$, 5. $\text{LiBr} + 3,9 \text{ aq.}$ Die Temperatur der Luft war -28° . Aus den Legg. 1. und 2. schieden sich nach einstündigem Stehen beträchtliche Mengen von $\text{LiBr} + 2\text{H}_2\text{O}$ ab; 3. fing an zu krystallisieren. Ein kleiner Teil der Lsg. $\text{LiBr} + 3,9 \text{ aq.}$ wurde in einer Kältemischung ($\text{LiBr} + 2\text{H}_2\text{O}$ und Schnee) auf -62° abgekühlt. Zwischen -46 und -49° begann die Ausscheidung von Krystallen, bei 55° erstarrte die Lsg. Ein Teil der Krystalle wurde in die Legg. 3., 4. u. 5. gebracht, wodurch diese nach einigen Sekunden erstarrten. Bei -25° konnten die Krystalle — kleine dünne Nadeln — auf Papier abgepresst werden. Bei etwa $+4^{\circ}$ zersetzen sie sich unter Bildung des nächstfolgenden Hydrats mit weniger Krystallwasser.

3-Hydrat von Chlorlithium. Vf. benutzte folgende Legg.: 1. $\text{LiCl} + 3,2 \text{ aq.}$; 2. $\text{LiCl} + 3,3 \text{ aq.}$; 3. $\text{LiCl} + 3,4 \text{ aq.}$ Ein Teil der Lsg. 3. wurde auf -40° abgekühlt. Durch Eintragen von $\text{LiBr} + 3 \text{ aq.}$ erstarrte die Lsg. bis zur Butterkonsistenz. Diese Masse wurde in eine auf -25° abgekühlte Lsg. von $\text{LiCl} + 3,3 \text{ aq.}$ gebracht; es schossen reichlich kleine, durchsichtige Nadeln an; die Legg. 1. und 3. hingegen lieferten nach Eintragen des fertigen Hydrats keine Krystalle ohne künstliche Kühlung; die Temperatur betrug -15 bis -18° . Vollständig trocken konnten die Krystalle nicht erhalten werden; in einem Gefäß mit eingeriebenem Glasstößel zerflossen sie bei Zimmertemperatur bald. Die Krystalle zersetzen sich bei etwa -15° . Auch gelang es dem Vf., zwei Hydrate von LiJ darzustellen: $\text{LiJ} + 2\text{H}_2\text{O}$ u. $\text{LiJ} + \text{H}_2\text{O}$. Die vom Vf. früher angegebene Temperatur der Zers. von $\text{LiBr} + \text{H}_2\text{O}$, 115° , zeigt nur die beginnende Verwitterung, die Zersetzungstemperatur liegt bei 159° . Bei 120° und höher kann man dazwischen ein Feuchtwerden der Probe beobachten; bei 150 bis 159° treten in der Fl. deutlich Krystalle hervor, die auch bei 170 — 180° nicht verschwinden. Bei langsamer Abkühlung treten stets bei 159° die für $\text{LiBr} + \text{H}_2\text{O}$ charakteristischen federförmigen Krystalle auf.

Weiter wurde eine genügende Menge LiBr-Lsg. gekocht, bis der Siedepunkt auf 200° gestiegen war. Beim Abkühlen auf 190° begann Ausscheidung eines feinkörnigen Pulvers, u. erst bei 159° schieden sich Nadeln des Monohydrats ab, wobei die Temperatur fast bis zum völligen Erstarren der Lsg. konstant blieb.

Die Zersetzungstemperaturen der vom Vf. untersuchten Hydrate sind folgende:

	3H ₂ O	2H ₂ O	1H ₂ O
LiCl	—15°	12,5°	98°
LiBr	4	44	159
LiJ	72	80	300

Eine Lsg. von fast genau LiJ + 2H₂O — aus LiJ + 3H₂O durch Kochen bis zur Entfernung des W. hergestellt — scheidet beim Erkalten lange, tafelförmige Krystalle aus, die der Form nach LiBr + 2H₂O analog sind. (J. Russ. phys.-chem. Ges. 26. 209. Lab. d. Univ. Kasan.)
NAUEK.

A. Bogorodaki, *Über das Doppelsalz von 3-Hydrat Jodlithium mit Jodblei*. Unter beständigem Umrühren wird in eine auf 140—150° erwärmte Lsg. von LiJ in kleinen Mengen PbJ₂ eingetragen, bis sich goldgelbe Flocken auszuscheiden beginnen. Dann wird W. tropfenweise zugesetzt, wobei eine beim Umrühren verschwindende Fällung eintritt. Wenn die Fällung nicht mehr verschwindet, wird das überschüssige W. verjagt. Aus der wieder klar gewordenen Lsg. scheiden sich beim Stehen gelbe Nadeln mit sehr spitzen Enden aus. Beim Abpressen der Krystalle muß auf die Temperatur geachtet werden; ist nämlich die Lsg. bei der betreffenden Temperatur für das Hydrat LiJ + 3H₂O übersättigt, so scheidet sich dieses aus. Es empfiehlt sich, die Krystalle bei einer Temperatur von über 72° abzapressen, da das Hydrat LiJ + 3H₂O dann schmilzt; kleine Nadeln sind durchsichtig, große Krystalle trübe. Beim Kochen mit viel W. tritt Zers. ein; nach dem Erkalten scheiden sich Krystalle von PbJ₂ aus. Die Analyse ergab die Formel PbJ₂·LiJ + 5H₂O. Beim Erwärmen auf etwa 95° geht die gelbe Farbe der Krystalle in rot über unter Bildung eines 4-Hydrats. An der Luft nehmen die Krystalle 1 Mol. Wasser leicht auf u. färben sich wieder rot. Werden nun diese Krystalle nochmals erwärmt, so tritt Gelbfärbung schon bei 88° ein. Die letzten 4 Mol. W. giebt das Doppelsalz sehr viel schwerer ab, erst nach längerem Trocknen bei 100°; so muß man denn die Existenz des Salzes LiJ·PbJ₂ + 4H₂O gleichfalls annehmen. (J. Russ. phys.-chem. Ges. 26. 216. Chem. Lab. d. Univ. Kasan.)
NAUEK.

A. Potilizin, *Über die Löslichkeit von wasserfreiem Gips*. Durch Vers. über die Löslichkeit von wasserfreiem Gips findet Vf., daß sie abhängig ist: 1. von der Temperatur der Darst. und Dauer der Einw. derselben, 2. in bestimmten Grenzen von der zum Lösen genommenen Salzmenge und 3. von der Dauer des Schüttelns mit W. beim Lösen, wobei übrigens letzterer Einfluß auf bei verschiedenen Temperaturen getrockneten Gips nicht gleich ist. Die Vers. wurden in der Weise angestellt, daß eine gewogene Gipsmenge bei einer bestimmten Temperatur eine bestimmte Zeit getrocknet und in einer gemessenen Menge W. eine bestimmte Zeit geschüttelt wurde; dann wurde filtriert, die Lösung schnell gewogen und in ihr die gelöste Salzmenge durch Eindampfen bestimmt. So wurde die Löslichkeit von Gips, der bei Temperaturen von 96—200° und in nicht großen Mengen (1—2 g) getrocknet war, annähernd gleich gefunden, bei Temperaturen über 200° hingegen sinkt die Löslichkeit mit steigender Temperatur; auch dies gilt für nicht große Gipsmengen.

Bei gleichen Temperaturen steigt die Löslichkeit durch Vergrößerung der Gipsmenge bis zu einer bestimmten Grenze. Die Dauer der Erwärmung übt bei gleicher Temperatur einen ähnlichen, wenn auch geringeren Einfluß auf die Löslichkeit aus. Durch längeres Schütteln wird im allgemeinen von einer bestimmten Zeit an die

Löslichkeit verringert, und zwar je nach der Menge des zur Lösung genommenen Salzes. Dieses erklärt sich durch den Umstand, daß konz. Legg. wasserfreien Gipses an der Luft Krystalle des Hydrates ausscheiden, so scheidet eine Leg. von 0,9 Gips in 100 Tln. W. schon nach 14–15 Minuten Krystalle aus. Auch die Löslichkeit des Halhydrates ändert sich je nach der Menge des zur Leg. verwendeten Gipses. Aus diesen Verss. schließt Vf., daß sich bei völliger Wasserentziehung durch Erwärmen auf Temperaturen zwischen 96 und 300° zwei Arten wasserfreien Gipses bilden; die eine (α) bildet leicht ein Hydrat, indem sie 2 Mol. W. aufnimmt, und wird mit W. fest, während die andere (β) schwer W. aufnimmt und nicht erhärtet. α bildet sich beim Trocknen zwischen 120 und 200°, β ist geglühter Gips und Anhydrit. Je niedriger die Temperatur ist, u. je kürzer die Dauer des Trocknens ist, desto weniger bildet sich die β -Gruppe, und umgekehrt. Als Beweise dafür führt Vf. an, daß, wenn geringe Mengen wasserfreien Gipses 8–10 Minuten mit W. geschüttelt werden, doch stets ein ungelöster Rückstand bleibt, obgleich die Salzmenge zur Bildung einer gesättigten Lösung nicht ausreicht; der Rückstand ist um so größer, je höher ceteris paribus die Temperatur beim Trocknen war. Auch lasse sich die α -Art aus bei höherer Temperatur getrocknetem Gips, in dem die β -Art also in größerer Menge vorhanden ist, durch Auswaschen entfernen, wobei man entweder ganz wasserfreien, oder mit dem Hydrat vermengten Gips erhält. (J. Russ. phys.-chem. Ges. 26. 170.)

NAURK.

Tassilly, Basische Calciumsalze. Der Kalk kann sich mit seinen Halogensalzen zu basischen Salzen verbinden, von denen das Oxychlorid, $\text{CaCl}_2 \cdot 3\text{CaO} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$, schon lange durch DITTE bekannt ist. LÖWIG hat auch ein Oxybromid beschrieben, das er bei dem Erhitzen von Calciumbromid mit Kalkmilch erhielt. Man kann ein Oxybromid nach dem Vf. leicht darstellen, wenn man 100 g CaBr_2 in 75 ccm W. l. und dann 3 g Kalk in kleinen Portionen unter Umrühren zusetzt. Man erhält das Ganze einige Minuten in gelinder Wärme und filtriert dann durch einen Heißwassertrichter. Aus dem unter Abschlufs von CO_2 erkaltenden Filtrate scheiden sich schöne Nadeln von $\text{CaBr}_2 \cdot 3\text{CaO} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ ab. Auf dieselbe Weise kann man auch ein Oxyjodid, $\text{CaJ}_2 \cdot 3\text{CaO} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$, erhalten. Vf. hat die Lösungswärme des Oxybromids in verd. Bromwasserstoffsäure und die des Oxyjodids in verd. Jodwasserstoffsäure, sowie die Bildungswärmen aus Halogensalz (fest) + Kalk (fest) + Wasser flüssig, sowie aus diesen Bestandteilen, alles fest gedacht, bestimmt, u. giebt diese Resultate, zusammen mit den Resultaten ANDRÉ's für das oben erwähnte Oxychlorid:

	Lösungs- wärme	Bildungswärme	
		Wasser flüssig	Wasser fest
Oxychlorid	63,4 Cal.	92,00 Cal.	69,12 Cal.
Oxybromid	63,55 "	98,85 "	76,45 "
Oxyjodid	63,3 "	103,30 "	79,30 "

(C. r. 119. 371–73. [6/8.*].)

SACHSSE.

Berthelot und Matignon, Bariumnitrid. Dasselbe wurde erhalten durch Zers. des gel. stickstoffwasserstoffsäuren Ammoniake durch eine äquivalente Menge Baryt u. Eindampfen im Vakuum in der Kälte. Man erhält gute Krystalle, die wasserfrei sind. Die Lösungswärme für das Molekül N_2Ba war $-7,8$ Cal. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] 11. 744. 5/8.)

SACHSSE.

Henry A. Rowland, Die Trennung der seltenen Erden. Der Vf. glaubt, daß im Gadolinit, Samarskit, Cerit etc. außer den Elementen der Cergruppe acht Elemente enthalten seien, die als a , b , i , d , h , n , c , k bezeichnet werden. Der Hauptbestandteil des *Yttriums* ist das Metall a , von welchem das neue Metall d durch Fällung

mit Ferrocyanalkalium aus schwach saurer Lsg. getrennt werden kann. Die Elemente der Cergruppe werden vorher durch Fällung mit Kalium- oder Natriumsulfat entfernt; die übrigen Verunreinigungen des Yttriums fallen durch Ferrocyanalkalium mit dem Metall *d*. Das Metall *a* giebt keine Absorptionsbanden; das Oxalat und Oxyd sind weiß; es kommt in der Sonne vor. Die Eigenschaften des Metalls *a* sind die dem Yttrium gewöhnlich zugeschriebenen, welches Metall hier zuerst rein dargestellt wurde. Das Metall *d*, welches der Vf. als „*Dämonium*“ bezeichnet, weil es infolge seiner weiten Verbreitung viel Schwierigkeiten bereitet, ist noch nicht von den mit ihm zusammen ausfallenden Verbb. der Metalle *b*, *i*, *c*, *n* und *h* getrennt worden. Es begleitet immer, außer bei der Fällung durch Ferrocyanalkalium, das Yttrium. Seine Hauptspektrallinie hat eine Wellenlänge von 4000,6; in der Sonne findet es sich nicht. Die Substanzen *b* u. *i* sind neben *d* die Hauptbestandteile des *Erbiums*. Dafs zwei Metalle außer *d* im Erbium enthalten sind, wird durch eine Variation der Absorptionsstreifen der Lsgg. unter wechselnden Bedingungen erwiesen. Die Substanz *b* überwiegt im Erbium aus Gadolinit und tritt im Samarskit zurück. In der Sonne ist *b*, aber nicht *i* enthalten. Durch Fällung der Erbiumerden mit Natriumsulfat, Lösen in HNO_3 , erneutes Füllen mit Natriumsulfat etc. erhält man die Erbiumerden *b* und *i* neben *d* in ziemlich reinem Zustande. Von den Filtraten, die bei dieser mehrmaligen Fällung gewonnen werden, enthalten die letzten Erden einer Gruppe von Metallen, die zwischen den Cer- u. Yttriummetallen steht. Die Metalle dieser intermediären Gruppe werden als *n*, *k* und *c* bezeichnet. Diese Gruppe hat sehr schwache Absorptionsstreifen, enthält drei oder vier Elemente und ist immer mit *d* vermengt. Im Samarskit ist die Gruppe *n*, *k* und *c* in gröfserer Menge vorhanden, als im Gadolinit, und es scheint ein zu dieser Gruppe gehöriges Metall *h* nur im Samarskit vorzukommen. (JOHN HOPKINS Univ. Circular. Mai 1894; Chem. News 70. 68—69. 10/8.)

BODLÄNDER.

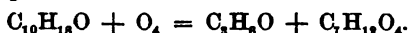
J. O. Arnold und A. A. Read, *Die chemischen Beziehungen zwischen Kohlenstoff und Eisen*. (J. Chem. Soc. London 65. 788—801. — C. 94. II. 127.) BODL.

Organische Chemie.

Ph. Barbier u. L. Bouveault, *Konstitution des Rhodinols aus Pelargoniumöl*. Der hauptsächlichste Teil dieses Öles ist eine farblose, stark nach Rosen riechende Fl., die unter 10 mm bei 115—116° sd. Diese Verb. ist ein A., wie die leichte Umwandlung in einen Essigsäureäther ergiebt, wenn man eine Lsg. von Rhodinol in Essigsäureanhydrid auf 150—160° erhitzt. Verseift man den Äther, so wird der A. regeneriert. Das Rhodinol aus Pelargonium ist ein primärer A., denn bei gelinder Oxydation erhält man daraus einen Aldehyd u. eine Säure von der gleichen Anzahl C-Atomen. Der Aldehyd sd. bei 105—108°, es ist indes unmöglich, ihn von dem überschüssigen A. zu befreien, der ihn immer begleitet, er besitzt einen Geruch nach Minze und nach Citronen. Vf. haben diesen Aldehyd in ein Oxim verwandelt, eine ölige Fl., die bei 140—150° sd. und bei Behandlung mit Essigsäureanhydrid in ein bei 112—113° unter 11 mm sd. Nitril übergeht. Das Nitril, das 1 Mol. Brom addieren kann, hat die Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}$, folglich ist der Aldehyd, aus dem das Nitril entsteht, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$. Die Säure, die neben dem Aldehyd bei der Oxydation des Rhodinols entsteht, ist ölförmig, riecht wie Fettsäuren, sd. unter 10 mm bei 149—150° u. hat die Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2$. In Lsg. in Chlf. fixiert die Säure 1 Mol. Brom.

Bei einer weitergehenden Oxydation des Rhodinols erhält man viel Dimethylketon und eine kristallisierte Säure, die feine bei 100° schm. Nadeln bildet. Die Säure hat die Formel $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_4$. Sie dest. ohne Zers. bei gewöhnlichem Drucke über

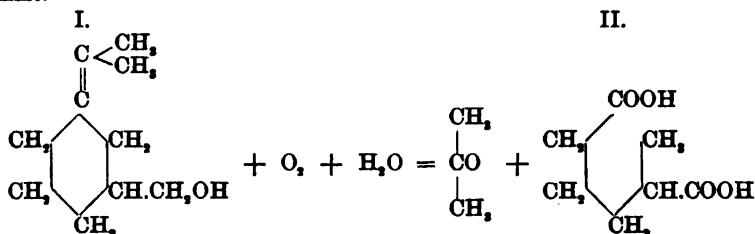
300° und unter 10 mm bei 205°. Ihre Bildung gleichzeitig mit dem Aceton erklärt sich nach der Gleichung:



Die Säure ist gesättigt u. zweibasisch, das Anilid der Säure bildet farblose Nadeln, die bei 206–207° schm. Bei Behandlung mit Essigsäureanhydrid erhält man ein Anhydrid der Säure als klebrige Fl., K. 180° im Vakuum, von der Formel $C_7H_{12}O_4$. Von der normalen Pimelinsäure unterscheidet sich die neue Säure durch ihren höheren F. u. außerdem ist die neue Säure optisch aktiv $[\alpha]_D = -3^\circ 10'$. Wenn die Pimelinsäure ausgeschlossen ist, kann man nur noch zwischen den α - und β -Methyladipinsäuren schwanken, die β -Säure ist aber bekannt, F. 84–85°, u. kann mit der neuen Säure nicht verwechselt werden. Vff. nehmen daher an, daß sie es mit der α -Methyladipinsäure zu thun haben.

Die mit dem Rhodinol aus Pelargoniumöl isomeren Alkohole, Lemonol (Geraniol) Licarhodol, mit denen jenes bis jetzt zusammengeworfen wurde, verlieren leicht 1 Mol. W., um Terpene, $C_{10}H_{18}$, entstehen zu lassen. Der A., den die Vff. untersucht haben, verhält sich ganz anders. Kaliumdisulfat verwandelt ihn in klebrige Prodd. von hohem K., unzweifelhaft Oxyde, u. man erhält nur sehr wenig KW-stoffe, die noch nicht untersucht wurden. Chlorwasserstoff, der die Isomeren so leicht ätherifiziert, greift Rhodinol nur in der Wärme an. Das so entstandene Chlorhydrat regeneriert beim Erhitzen mit K-Acetat das Rhodinolacetat, während die Chlorwasserstoffäther der Isomeren, auf dieselbe Weise behandelt, ein Terpen liefern.

Nach dem Gesagten nehmen Vff. in dem Rhodinol eine Äthylenbindung u. ein asymmetrisches C-Atom an und geben demselben die Formel I. Durch gemäßigte Oxydation geht Rhodinol in Aceton u. die Säure $C_7H_{12}O_4$ über, der die Formel II. zukommt.



(C. r. 119. 334–37. [30/7.*])

SACHSSE.

Martin Ekenberg, *Eine einfache Methode zum Reinigen von künstlichem Äthyläther*. Mischt man gewöhnlichen Ä., der W., A. und Oxydationsprodd. enthält, mit 5–10 Vol.-% Paraffinum liquidum und destilliert nachher bei 40–50°, so erhält man einen für die meisten analytischen Zwecke genügend reinen Ä. Das über 300° sd. Paraff. liquid. hält genannte Verunreinigungen fest. Enthält der Ä. größere Mengen W., so scheidet sich dieses unter dem Paraff. liquid. ab, das nach dem Erhitzen auf 120° alle Verunreinigungen wieder verliert und aufs neue benutzt werden kann. Auch von Säuren, übelriechenden Körpern und Superoxyden wird der Ä. auf diese Weise völlig befreit. So gereinigter Ä. enthält nur minimale Spuren von W. und A., wenn man nicht von einem allzu unreinen Prod. ausgeht. Auch PAe., Bzn., Aldehyd und Chlf. lassen sich nach diesem einfachen Verf. reinigen. (Chem.-Ztg. 18. 1240.)

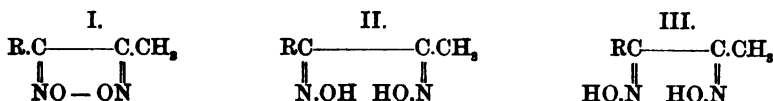
HEFELMANN.

Arthur Schattenfroh, *Über das Kürbisöl*. Das Kürbisöl wird aus den Samen, nachdem dieselben mehrfach erhitzt worden sind, gepresst. Dasselbe ist unl. in W. und A., sl. in Ä., Chlf., Bzl., CS₂, PAe. und Aceton zeigt $D_{20} = 0,9226$ (0,9234), $E = -16^\circ$, der F. der unl. Fettsäuren liegt bei 25–27°, der E. derselben bei 23–24°.

Das Öl ist optisch inaktiv, enthält 1,52% Unverseifbares, zeigt eine Säurezahl von 1,27, eine Verseifungszahl von 188,7, eine Ätherzahl von 187,3. Der Glyceringehalt des Öles wird zu 8% gefunden. Das Öl enthält Phytostearin, seine REICHERT-MEISSL'sche Zahl wird zu 9,24 gefunden, die HEHNER'sche Zahl zu 96,2%, die Acetylzahl zu 27,2, die HÜBL'sche Jodzahl zu 113,4. Das Öl enthält 80,9% flüssige und 15,3% feste, unl. Säuren und weder N, noch S, noch Cl, noch Lecithin. (Z. Nahrungsm. Hyg. Waar. 8. 202—5. 12/8. Graz. Chem. Univ.-Inst.) FROMM.

Hugo Schiff, *Triacetylgallussäure*. SISLEY (S. 152) und BIÉTRIX (93. I. 696) haben über Acetylderivate der Gallussäure u. Bromgallussäure in der Meinung gearbeitet, daß die Frage, wie viel Wasserstoffatome in der Gallussäure substituiert werden könnten, noch zu lösen sei. Dem gegenüber macht Vf. auf seine älteren Arbeiten (72. 102) aufmerksam, durch die jene Frage längst gelöst ist. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] 11. 770—71. 5/8.) SACHSSE.

A. Angeli und G. Malagnini, *Die Konfiguration einiger Glyoxime*. In früheren Mitteilungen hat ANGELI gezeigt, daß man durch Reduktion der Hyperoxyde von der Formel I., worin R einen aromatischen Rest bedeutet, direkt zu den Dioximen $R_2C_2H_2(NO)_2$ übergehen kann. Nach dieser Rk. muß man annehmen, daß die so gebildeten Glyoxime die Konfiguration II. haben.

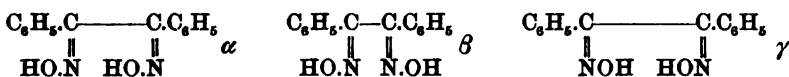


Durch Erwärmung verwandeln sich die Dioxime, die man aus den Hyperoxyden erhält, in isomere Dioxime, denen ANGELI die Struktur III. gegeben hat. Diese Auffassung wird dadurch unterstützt, daß die Acetylderivate der α -Dioxime (Formel II.) leicht 1 Mol. H_2O verlieren, um die Anhydride (Azoxazole) zu geben, während die Acetylderivate der β -Dioxime (Formel III.) bei derselben Behandlung die ursprünglichen Dioxime regenerieren. Aus diesem Verhalten ergibt sich, daß in den β -Dioximen die Neigung zur Anhydridbildung viel geringer ist, und daß man daher berechtigt ist, hier eine größere Entfernung zwischen den beiden Hydroxylen anzunehmen.

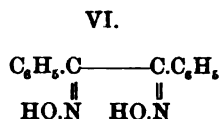
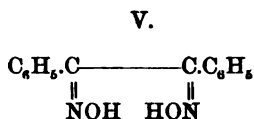
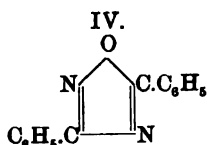
Mit diesen Anschauungen steht eine Arbeit von BECKMANN und KÖSTER (93. I. 938) im Widerspruch. Bekanntlich können die verschiedenen isomeren Formen der Oxime durch gewisse Rkk. in Amidverbb. umgewandelt werden, die je nach dem Oxim, aus dem sie hervorgehen, verschieden sind, und diese Umwandlungen können zur Bestimmung der Konfiguration dienen:



HANTZSCH und WERNER geben den drei Benzildioximen die Konfiguration:

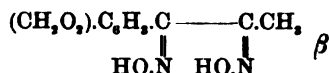
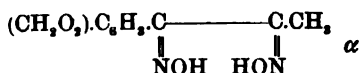


Aus dem β -Benzildioxim erhielten BECKMANN u. KÖSTER mit ihrem Umwandlungsprozeß Oxanilid, $C_6H_5.NH.CO.CO.NH.C_6H_5$, in Übereinstimmung mit den Ansichten von HANTZSCH und WERNER. Aus dem α -Benzildioxim erhielt BECKMANN Dibenzenzylazoxim, IV., weshalb er zur Erklärung dieser Umwandlung dem α -Dioxim die Formel V. giebt.



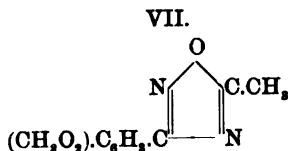
Auch aus dem γ -Benzildioxim erhielt BECKMANN durch analoge Behandlung Dibenzylazoxim, während unter etwas veränderten Versuchsbedingungen aus dem γ -Dioxim Phenylbenzoylharnstoff, $\text{C}_6\text{H}_5\text{.NH.CO.NH.CO.C}_6\text{H}_5$, entsteht. BECKMANN erklärt die Bildung dieser Substanz durch die Annahme der Konfiguration VI. für das γ -Dioxim.

Die Vff. glauben, daß man doch aus den Verss. BECKMANN's die Schlüsse nicht ziehen kann, die dieser Autor gezogen hat, weil die Thatsache feststeht, daß man aus den beiden verschiedenen Oximen α und γ dieselbe Substanz, Dibenzylazoxim, erhalten wird. Aus diesem Grunde haben es Vff. für angezeigt gehalten, die Verss. von BECKMANN auf die beiden Dioxime:



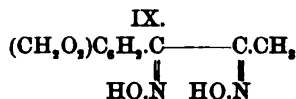
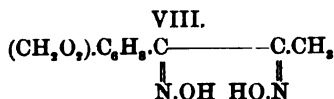
auszudehnen, die ANGELI vor einigen Jahren beschrieben hat. Diese Dioxime entsprechen dem γ -, resp. dem α -Benzildioxim. Vff. haben mit Phosphorpentachlorid in äther. Lsg. unter Abkühlung mit Eis u.

Salz gearbeitet u. haben aus dem α -Dioxim zwei Substanzen erhalten, denen mit aller Wahrscheinlichkeit die Formel VII. und die Formel $\text{CH}_3\text{.CO.NH.CO.NH.C}_6\text{H}_5(\text{O,CH}_3)$ zukommt. Durch analoge Behandlung ihres β -Dioxims erhielten Vff. dagegen nur das



Azoxim. Auch in diesem Falle erhält man also aus zwei verschiedenen Oximen dieselbe Substanz.

Dieses Resultat zeigt allerdings nochmals die genaue Analogie zwischen dem γ - und α -Benzildioxim auf der einen Seite und den von den Vff. untersuchten Oximen auf der anderen Seite, aber es erlaubt nicht, die Konfiguration der letzteren sicher festzustellen. Beide geben durch dieselbe Behandlung das Azoxim, und folglich läßt sich die Bildung dieser Substanz nicht weiter zu Schlüssen benutzen. Wollte man erklären, wie aus dem α -Dioxim der Vff. (VIII.) der Acetylpipepylharnstoff, $\text{CH}_3\text{.CO.NH.CO.NH.C}_6\text{H}_5(\text{O,CH}_3)$, entstehen kann, so müßte man jenem die Formel IX. geben.

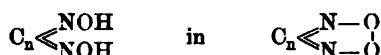


Die beiden Rkk. also, die von BECKMANN und die der Vff., führen in diesem Falle zu entgegengesetzten Resultaten. Vff. halten an ihrer Auffassung fest, u. zwar namentlich aus zwei Gründen. Es ist erslich nicht anzunehmen, daß in den Dioximen, die aus den Hyperoxyden durch eine Reduktion bei gewöhnlicher Temperatur glatt und quantitativ entstehen, eine beträchtliche Veränderung in der gegenseitigen Stellung der beiden O-Atome bewirkt werden kann. Zweitens werden bei der BECKMANN'schen Rk. in einer Phase der Rk. die beiden Hydroxylgruppen durch zwei Cl-Atome ersetzt, so daß die Endprodukte mehr als von den Oximen von den Chlorimiden, die sich zuerst bilden, abstammen. Die Konfiguration der Chlorimide kann

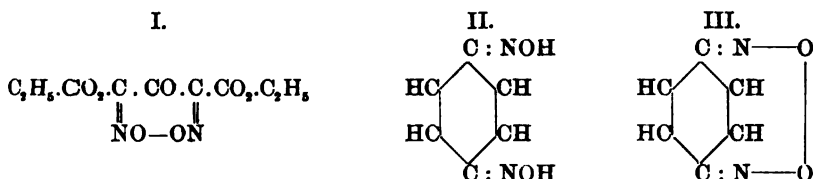
aber verschieden sein von den ursprünglichen Oximen. Auch BECKMANN (vgl. 94. I. 586) schließt die Möglichkeit nicht aus, daß bei seiner Umwandlungsmethode in einer ersten Phase eine mehr oder weniger vollständige Umwandlung eines Oxims in ein anderes stattfinden kann. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5.] 3. I. 37—43. [1/7.*].)

SACHSSE.

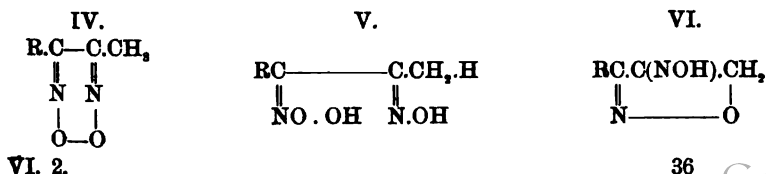
Angelo Angeli, *Substanzen, welche den Ring $C_nN_2O_2$ enthalten*. Vf. hat in seinen Unters. der letzten Jahre Verbb. beschrieben, die den charakteristischen Ring $\begin{smallmatrix} \text{—C—N—O} \\ \text{—C—N—O} \end{smallmatrix}$ enthalten (vergl. 93. II. 647). Außer diesen besteht noch eine Reihe anderer Derivate, in denen die Kette $\begin{smallmatrix} \text{—N—O} \\ \text{—N—O} \end{smallmatrix}$ durch eine variable Zahl von C-Atomen geschlossen ist, so daß besondere Kerne $C_nN_2O_2$ entstehen. Verbb. dieser Art bilden sich im allgemeinen durch Oxydation der Dioxime, indem:



übergeht, und sie werden deshalb auch Hyperoxyde der Dioxime genannt. Das einfachste Glied der Reihe $C \begin{smallmatrix} \text{N—O} \\ \text{<} \\ \text{N—O} \end{smallmatrix}$ kennt man noch nicht, weil das Dioxim $C \begin{smallmatrix} \text{NOH} \\ \text{<} \\ \text{NOH} \end{smallmatrix}$, von dem man es abstammend sich denken kann, noch nicht bekannt ist. Von Substanzen, welche die Gruppe $C_nN_2O_2$ enthalten, ist nur eine einzige bekannt, nämlich das Hyperoxyd des Diisonitrosoacetondicarbonsäureäthers, I. Zu den Verbindungen mit dem Kerne $C_nN_2O_2$ kann man die Prodd. III. rechnen, die durch gemäßigte Oxydation der Chinondioxime II. entstehen.



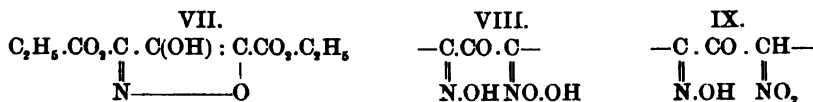
Gegen Reduktionsmittel sind alle Hyperoxyde sehr empfindlich. Je nach den Bedingungen der Verss. kann man die Dioxime, ihre Anhydride oder Prodd. einer tieferen Reduktion erhalten. Interessant ist auch das Verhalten der Hyperoxyde gegen alkal. Mittel. Durch Einwirkung von alkoh. Kali werden die Hyperoxyde der Glyoxime von der Formel IV., worin R einen aromatischen Rest bedeutet, leicht in Isomere umgewandelt, die einen ganz verschiedenen Charakter haben. Man muß annehmen, daß bei dieser Umwandlung die Kette zwischen den beiden O-Atomen geöffnet wird. Da die Verbb., die so entstehen, einen Rest NOH enthalten, u. das aromatische Radikal an der Umwandlung keinen Teil nimmt, so ist zu vermuten, daß ein H-Atom der Methylgruppe an der Bildung des Oximhydroxyls beteiligt ist. Nimmt man an, daß die Spaltung des Kerns von der Addition eines Mol. H_2O begleitet ist, so hat man als intermediäres Prod. die Verb. V., die unter Wasserverlust u. Schließung des Ringes VI. giebt. Auch die Hyperoxyde, die den Ring $C_nN_2O_2$ ent-



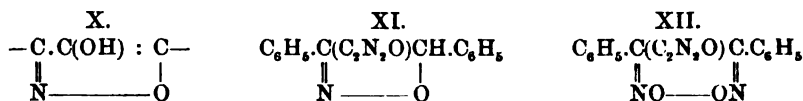
VI. 2.

halten, erleiden durch Alkalien eine Umwandlung, die der vorigen sehr ähnlich ist. So giebt das Hyperoxyd des Diisonitrosoacetondicarbonsäureäthers (I.) leicht das Isoxazol VII.

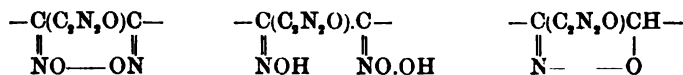
Der Mechanismus dieser Rk. ist nach dem Vf. folgender. Zunächst wird der Ring $C_2N_2O_2$ durch Addition von 1 Mol. H_2O gespalten, wodurch VIII. entsteht, das durch atomistische Umlagerung in die isomere Verb. IX. übergeht, und diese verliert 1 Mol. salpetrige Säure und giebt X.



Diese Auffassung ist nicht ohne Beispiel, und die Möglichkeit, daß die Nitrogruppe zusammen mit dem Oximwasserstoff als HNO_2 entweichen kann, wird auch durch die Umwandlung von o-Nitrobenzophenon in Phenylindoxazen (vgl. CATHCART u. MEYER, 92. I. 891) bewiesen. Dieselbe Möglichkeit wird aber auch durch einen vom Vf. früher untersuchten Fall nachgewiesen. Oxydiert man in alkal. Lsg. das Dioxim des Dibenzoylfurazans, $C_6H_5.C(NOH).(C_2N_2O).C(NOH).C_6H_5$, mit rotem Blutlaugensalze, so kann man die Bildung einer Substanz von der Konstitution XI. beobachten. Auch in diesem Falle läßt sich die intermediäre Entstehung des Hyperoxyds XII.



annehmen, das dann nach dem folgenden Schema sich weiter umwandeln würde:

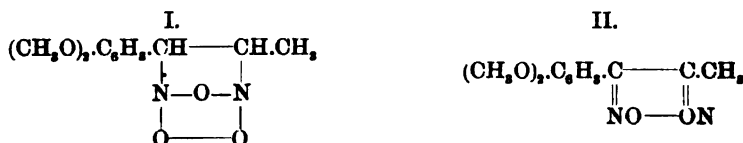


Diese Umwandlung zeigt, daß, während die Derivate der Ringe $C_2N_2O_2$ und C_2N_2O beständig sind, jene des Ringes C_2N_2O , viel unbeständiger sind. Am beständigsten unter allen ist zweifellos der Ring $C_2N_2O_2$, und auf dessen Beständigkeit haben die beiden Radikale großen Einfluß, welche die Valenzen des Kohlenstoffs sättigen. Am wenigsten beständig wird voraussichtlich das einfachste Hyperoxyd

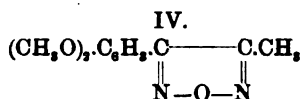
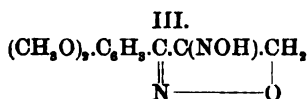
$HC-CH$
 $NO-ON$ sein, das man als die noch nicht im freien Zustande bekannte Knallsäure ansehen kann. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5.] 3. I. 590-96. [17/6.*]; Gaz. chim. ital. 24. [2.] 59-68.)

SACHSSE

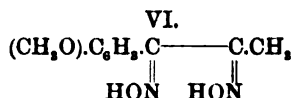
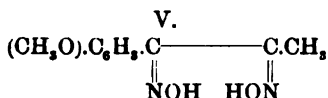
Giovanni Malagnini, *Einwirkung von salpetriger Säure auf Isomethyleugenol*. Vf. hat das Nitrosit (vgl. 93. II. 48. 573) des Isomethyleugenols nach der Methode von WALLACH dargestellt, indem er auf eine Lsg. von Isomethyleugenol in PAe. salpetrige Säure einwirken liefs. Die Formel desselben wird durch I. dargestellt. Die Verb. ist leicht veränderlich, so daß sie sich nicht einmal ohne Zers. umkristallisieren läßt. Erhitzt man sie längere Zeit mit A., so verliert sie 1 Mol. H_2O u. geht in das Hyperoxyd II. über:



Das Hyperoxyd II. ist dieselbe Substanz, die man auch durch Behandlung des Isomethyleugenols in essigsaurer Lsg. mit salpetriger Säure erhält u. analog mit den Hyperoxyden von Isosafrol u. Anethol. Bei Behandlung mit alkoh. Kali giebt das Hyperoxyd des Isomethyleugenols eine isomere Verb., der man die Strukturformel III. geben kann, analog mit dem entsprechenden Deriv. des Isosafrolhyperoxyds. Auch die Reduktionsprodd. des Isomethyleugenolhyperoxyds entsprechen denen des Isosafrols. Man erhält eine Substanz von Furazannatur IV.:



wenn man mit Zinn und Salzsäure, und ein Dioxim, wenn man mit Zinkpulver und der berechneten Menge Essigsäure reduziert. Das auf diese Weise entstehende Dioxim hat ANGELI als α -Dioxim bezeichnet. Dasselbe geht durch Wärme in das beständigere β -Dioxim über. Dem α -Dioxim giebt Vf. die Formel V., dem β -Dioxim die Formel VI.:



Über die bisher aufgeführten Verbb. und ihre näheren Abkömmlinge macht nun Vf. noch die folgenden spezielleren Angaben. Das *Hyperoxyd* (Formel II.) bildet eine goldgelbe, krystallinische M., die bei 118° schm. Durch Einw. von Salpetersäure darauf erhält man ein *Nitroderivat* (das die $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)$ -Gruppe an Stelle der C_6H_3 -Gruppe in Formel II. enthält). Dasselbe bildet nadelförmige, strohgelbe Krystalle, die bei ca. 189° schm. Auch Brom wirkt auf das Hyperoxyd und bildet damit ein *Bromderivat*, $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_4\text{Br}$, weisse Krystalle, die bei ca. 133° schm. Die mit dem Hyperoxyd isomere Verb. (Formel III) ist ebenfalls krystallinisch und kann ihrer Formel entsprechend ein *Monacetylderivat*, $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_4\text{COCH}_3$, geben.

Von den Reduktionsprodd. ist anzuführen: die *Furazanverb.* (Formel IV.), die sehr beständig ist u. bei 75° schm. Das α -Dioxim (Formel V.). Dasselbe krystallisiert mit 1 Mol. H_2O als $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_2\text{H}_2\text{O}$ und bildet das *Diacetylderivat* $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{C}_2\text{N}_2\text{O}_4(\text{COCH}_3)_2\text{CH}_3$. Durch Einw. von Kali erhält man daraus nicht das Oxim, sondern das Anhydrid desselben, nämlich die schon beschriebenen Furazanverb. Das β -Dioxim (Formel VI.) giebt ebenfalls ein Diacetylderivat, das aber zum Unterschiede von dem des α -Dioxims mit Kalilauge nicht die Furazanverb. giebt, sondern das β -Oxim regeneriert. Beide Oxime verlieren bei der Oxydation mit Ferricyankalium zwei Atome Wasserstoff u. geben das Hyperoxyd. (Gaz. chim. ital. 24. II. 1—20. 31/7. Bologna.) SACHSSE.

F. Stanley Kipping u. William J. Pope, *Die Darstellung von Sulfoderivaten des Camphers*. Die (93. I. 534) angegebene Methode der Darstellung von Sulfochloriden aus den Natriumsalzen der Sulfosäuren u. Phosphorpentachlorid läßt sich erheblich verbessern, wenn man an Stelle der hygroskopischen, schlecht krystallisierenden Natriumsalze die wasserfreien, leicht rein darstellbaren Ammonsalze anwendet. Ebenso lassen sich die Sulfobromide leicht aus den Ammonsalzen und Phosphorpentabromid gewinnen. *Bromcamphersulfobromid* bildet große, durchsichtige Oktaeder, die von den Krystallen des Sulfochlorids sehr verschieden sind; es hat keinen bestimmten F. u. zers. sich bei 140° in SO_2 u. einen neuen Dibromcampher. Ähnlich verhält sich das Chlorcamphersulfobromid. Camphersulfobromid, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}\text{SO}_2\text{Br}$, wurde aus dem schwach aktiven Ammonsalz der Camphersulfosäure bereitet.

Es scheint ein Gemisch isomerer Activer mit inaktiver Substanzen zu sein; doch ist die Trennung einer reinen activen Modification noch nicht gelungen. London Chem. Soc. [1. d. 7.] Chem. News 70, 56, 55. **BODLÄNDER.**

F. Stanley Kipping und **William J. Pope**, *Leuchtgaschemisches Campheersulfonhydrat*. Das schwächere Campheersulfonhydrat kann leicht aus dem Ammoniak der Bromcampheersulfonsäure gewonnen werden, indem man dasselbe mit Zinkstaub und Ammoniak schmelzt und das so erhaltene Ammoniak der nachstehenden Campheersulfonsäure mit Phosphoroxymethylchlorid behandelt. Das Campheersulfonhydrat bildet farblose, kristalline Tetramere vom F. P. 175° und ist mit dem früher auf anderem Wege erhaltenen activen Sulfonhydrat identisch. Es geht hieraus hervor, daß beim Sulfurieren von Campher oder Bromcampher die Sulfgruppe an dasselbe Stereocentrum lagert. Das reinerhaltene Campheersulfonhydrat bildet durchsichtige Nadeln, ist dem activen Sulfonhydrat isomorph und besitzt ähnliche Eigenschaften wie dieses. London Chem. Soc. [1. d. 7.] Chem. News 70, 56, 55. **BODLÄNDER.**

Thomas R. Osborne u. **Clark L. Voorhes**, *Physiologie des Weizenkeims*. Die Vt. geben einen kurzen Überblick über die Ergebnisse der Untersuch. über welche 93. II. 56 bereits berichtet worden ist. Nachzutragen ist, daß die Vt. der von ihnen erhaltenen Substanz, deren Zus. a. a. O. einer L. entspricht, den Namen *Edestin*, der St. 93. II. den Namen *Leucosin*, der Substanz IV. den Namen *Gliadin* und der Substanz V. den Namen *Glutelin* geben. Der Körper, dessen Analyse unter III. angeführt ist, wird als *Kleingliadin* von *Progeron* bezeichnet. Rep. for 1893 of the Connecticut Agric. Exp. Station, New-Haven; J. Amer. Chem. Soc. 15, 524—35.

BODLÄNDER.

Physiologische Chemie.

R. Winterstein, *Die in den Membranen der Fäulnisbakterien vorhandene Cellulose*. Als Material wurden für die Untersuch. folgende Pilze angewandt: *Polstus edulis*, *Agaricus campestris*, *Cantharellus cibarius*, *Morchella esculenta*, *Pleurotus officinalis*, *Pezizium glaucum*, *Bovrus* und ein nicht genau bestimmter *Bovrus* und *Lactarius*. Die Darst. der Pilzcellulose geschah nach zwei verschiedenen Methoden, einmal durch Behandlung der mit verschiedenen Extraktionsmitteln behandelten Materialien mit einem Oxidationsgemisch oder, nach HOFFMANN-SCHLÖSSER, durch Erhitzen der extrahierten Substanzen mit Kalihydrat eine Stunde lang auf 150°. Die erhaltene Pilzcellulose löste sich in Kupferoxydamsulfat nur spärweise auf, und nur wenige Präparate aus *Pleurotus* und *Agaricus* zeigten mit Jod und Schwefelsäure oder Chlorzinkjod partielle Blaufärbung, die anderen Präparate wurden nur braun oder nach langer Erw. der Reagentien rötlich gefärbt. Die Elementaranalyse anlangend, so fand Vt. in allen Präparaten Stickstoff in schwankender Menge, wobei die vorläufige Mitteilung des Vt. 93. II. 76 zu vergleichen ist, obwohl Proteinstoffe nur in minimalen Mengen vorhanden sein konnten. Bei der Hydrolyse der Pilzcellulose erhielt man Glykose und eine N-haltige Substanz. Vt. hält es für wahrscheinlich, daß der in Zucker überführbare Aminokörper in chemischer Verb. mit der N-haltigen Gruppe steht. Es ist denkbar, daß ebenso wie in verdünnten Pflanzengeweben die Cellulose in chemischer Verb. mit gewöhnlich N-freien intrudierenden Stoffen ist, hier ein N-haltiger Körper als intrudierende Substanz mit der Cellulose auftritt.

Durch verd. Säuren läßt sich aus den Pilzenbrühen eine Substanz in Lösung bringen u. dann aus dieser Lsg. durch A. fällen, deren Zus. auf die Formel $C_6H_{10}O_5$ weist. Derselbe stellt eine weiße bis hellgelbe, amorphe, feinfaserige Masse dar und geht bei der Hydrolyse Traubenzucker. Vt. bezeichnet diese Substanz als Para-

dextran. (Ztschr. physiol. Chem. 19. 521—62. 3/8. Zürich. Agrikulturchem. Lab. d. Polytechn.) SACHSSE.

Lassar-Cohn, *Die Säuren der menschlichen Galle*. Nachdem es dem Vf. gelungen war, die in der mit Natronlauge gekochten Rindergalle vorkommenden Säuren qualitativ und quantitativ zu bestimmen (92. II. 535; 93. I. 614. 789), wurde die Methode, welche zu diesem Ziele geführt hatte, auf die menschliche Galle übertragen. Man behandelt die Galle längere Zeit mit 6%iger Kalilauge (besser als mit Natronlauge) in der Siedehitze, stumpft dann das Kali mit CO_2 ab und dampft möglichst weit ab. Dem Rückstande entzieht man mit 90%igem A. die organisch sauren Alkalisalze quantitativ. Die alkohol. Lsg. wird dann mit der vierfachen Menge W. verdünnt und ihr so lange eine 10%ige Chlorbariumlsg. zugesetzt, als noch ein Nd. erfolgt. Die von den Ba-Salzen getrennte Fl. giebt dann auf Zusatz von verd. HCl eine harzige Fällung, die aus der Fl. heraus genommen und auf dem Wasserbade mit etwas A. verarbeitet wird. Für die aus der menschlichen Galle auf diesem Wege erhaltene Rohsäure war Eg. das geeignetste Krystallisationsmittel. Nach einigen Tagen schieden sich aus dem Eg. Krystalle ab, die identisch waren mit SCHOTTEN's *Fellinsäure* (87. 641). Während diese Säure nach SCHOTTEN die Formel $\text{C}_{22}\text{H}_{40}\text{O}_4$ hat, kommt ihr nach dem Vf. die Formel $\text{C}_{22}\text{H}_{38}\text{O}_4$ zu, und sie erweist sich dadurch als das nächst niedrigere Homologe der Choleinsäure, $\text{C}_{24}\text{H}_{40}\text{O}_4$. In der Mutterlauge der Fellinsäure wurde *Cholalsäure* nachgewiesen, die auch die von MYLIUS aufgefundenene Rk. der Blaufärbung mit einer Lsg. von Jod in Jodkalium zeigte, trotzdem die Rohsäure aus der menschlichen Galle diese Rk. merkwürdigerweise nicht zeigt. Eine weitere Säure war in der Rohsäure nicht nachzuweisen. Der Schätzung nach enthält sie etwas mehr Fellinsäure als Cholalsäure.

Die oben erwähnten Bariumsalze mußten alle anderen Säuren enthalten, die in der mit Alkalien gekochten menschlichen Galle vorkommen. Zunächst wurde daraus Cholesterin gewonnen, und zwar ist dies wiederum ein Punkt, in welchem sich die menschliche Galle von der Rindergalle unterscheidet, bei der niemals Cholesterinkrystalle zu erhalten waren. Als weitere Bestandteile konnten Stearinsäure, Palmitinsäure, Ölsäure und Choleinsäure, $\text{C}_{24}\text{H}_{40}\text{O}_4$, nachgewiesen werden. (Ztschr. physiol. Chem. 19. 563—73. 3/8. Königsberg. Inst. für med. Chem. und Pharm.) SACHSSE.

V. Houdet, *Beitrag zum Studium des Kolostrums der Kuhmilch* (vergl. VAUDIN, S. 330). Das Kolostrum erscheint bald viscos u. von bräunlicher Farbe, bald ist es leichtflüssig u. gelblich; diese beiden Formen kommen mitunter abwechselnd bei den nämlichen Tiere vor. Ein solches viscoses Kolostrum koaguliert nicht mit Lab; aus demselben lassen sich aber durch die Eiweißfällungsmittel die Albuminstoffe ausfällen. Eine Analyse ergab darin 22,74% in W. l., 14,42% in W. unl. Eiweißkörper, 63,14% W. und Spuren von Mineralstoffen. Der in W. unl. Teil der Albumine befindet sich wahrscheinlich in gequollenem Zustande im Kolostrum, wie das Casein in der Milch. Es ist schwer zu entscheiden, in welcher Zeit der Trächtigkeit die Brustdrüsen der Kuh das viscoses Kolostrum secernieren. — Das flüssige Kolostrum giebt nur merkwürdige Ndd. mit HgCl_2 -Lsg. u. A.; es ist nicht zu wasserreich, so verhält es sich sonst wie das viscoses Kolostrum der Wärme, der Essigsäure u. dem Lab gegenüber. Seine Zus. ist folgende (für 100 ccm):

	Fett	Laktose	Albumin- stoffe	Calcium- phosphat	Andere Salze	Trocken- substanz
In Suspension .	0,15 g	—	4,39 g	0,03 g	0,14 g	} 7,21 g
In Lösung . .	—	0,80 g	1,38 g	0,08 g	0,24 g	

Das fl. Kolostrum unterscheidet sich also von dem viscosen durch seinen größeren Gehalt an Fett von dem viscosen, wovon letzteres nur Spuren enthält, ferner durch

seinen Laktose u. Aschengehalt. Der größte Teil der Eiweißkörper des fl. Kolostrums ist suspendiert und nicht gelöst.

Die eigentliche Kolostrummilch verläßt den Euter vom 3.—6. Tage nach der Geburt des Kalbes. Diese Fl. hat ein opakes, gelbliches Aussehen und ist von einem scharfen Geschmack. Mitunter besitzt sie eine dunkle oder rötliche Farbe, hervorgerufen durch die Ggw. einer geringen Menge von Blut. Die Rk. der Kolostralmilch ist nicht genau markiert: bald ist sie sauer, bald alkalisch, bald amphoter. Ausbutterungsvers. mit Kolostrummilch fielen negativ aus. Dieselbe koaguliert unter dem Einfluß der Wärme, von Essigsäure, von $HgCl_2$, A. u. Lab. Je mehr sie sich in der Zus. der normalen Milch nähert, desto weniger leicht koaguliert sie durch Wärme und ihre gelbliche Farbe verschwindet dann allmählich. Vf. hat die Veränderungen mittels der chem. Analyse festgestellt, welche die Kolostralmilch in ihrer chem. Zus. von ihrem Auftreten an bis zur Umwandlung in normale Milch durchmacht. Die Unterr. erstrecken sich auf die Milch verschiedener Kuhrassen. Hier sei nur das Ergebnis der Analyse eines Kolostrums von einer Jersey-Kuh angeführt:

	7/3.	8/3.		9/3.		10/3.	
	Kalbung	Morgens	Abends	Morgens	Abends	Morgens	Abends
Fett . . .	2,65%	0,50%	2,40%	1,70%	4,02%	2,10%	2,86%
Laktose . .	3,02 „	3,58 „	4,44 „	4,44 „	4,47 „	4,86 „	4,72 „
Albumine .	18,78 „	11,82 „	5,69 „	6,10 „	5,95 „	5,24 „	5,33 „
Mineralstoffe	1,10 „	0,90 „	0,67 „	0,86 „	0,80 „	0,80 „	0,75 „
Trockensubst.	25,55 „	16,80 „	13,20 „	13,10 „	15,24 „	13,00 „	13,60 „

(Ann. Inst. Pasteur 8. 506—13. Meierei-Schule. Poligny. [Jura.]) PROSKAUER.

F. Hoppe-Seyler, *Apparat zur Messung der respiratorischen Aufnahme und Abgabe von Gasen am Menschen nach dem Prinzip von Regnault*. Vf. hat den REGNAULT'schen Respirationsschapparat so abgeändert, daß er auch für Vers. am Menschen brauchbar wird. Er beschreibt die neuen Einrichtungen u. erläutert dieselben bildlich durch mehrere große Tafeln. (Ztschr. physiol. Chem. 19. 574 bis 589. 3/8.) SACHSSE.

Ernst Laves, *Respirationsversuche am gesunden Menschen*. Diese Vers. wurden mit dem von HOPPE-SEYLER angegebenen Respirationsschapparat (s. vorst. Ref.) an einem gesunden Mann von ca. 30 Jahren ausgeführt, welcher ohne Beschwerde 8—24 Stdn. in dem Apparate verweilte. Die Resultate der Einzelversuche werden in vielen Tabellen mitgeteilt. Wir beschränken uns auf Wiedergabe derjenigen Tabelle in verkürzter Form, welche die Zusammenstellung der Resultate giebt. Die Angaben über CO_2 -Produktion u. O-Verbrauch gelten für 24 Stdn. u. bedeuten Liter.

CO_2 -Prod.	369,45	405	318,3	299	343	344	296
O-Verbr.	419,3	445	357,2	358,5	387,5	409,5	391
Quotient .	0,885	0,91	0,891	0,834	0,885	0,841	0,757

(Ztschr. physiol. Chem. 19. 591—602. 3/8. Straßburg. Physiol.-chem. Inst.) SACHSSE.

W. Weintraud und E. Laves, *Der respiratorische Stoffwechsel im Diabetes mellitus*. Die Vers. wurden mit dem Respirationsschapparat von HOPPE-SEYLER an einem Diabeteskranken angestellt, der auf eine vollständig kohlehydratfreie, nur aus Eiweiß und Fett bestehende Nahrung gesetzt war. Es zeigte sich, daß auch der mit schwerem Diabetes behaftete Kranke ebensoviel Sauerstoff aufnehmen kann, wie der Gesunde, wenn ihm ausreichende Nahrung in für ihn verwertbarem Nahrungsmaterial gereicht wird. Da die Versuchsperson seit Monaten eine kohlehydratfreie Nahrung erhalten hatte, so nahmen an ihrem Stoffwechsel nur Eiweiß u. Fett teil,

das gleiche Material, das auch im Hunger den Stoffwechsel unterhält. Es war daher klar, daß der respiratorische Quotient dem Nüchtern- u. Hungerwert des Gesunden ungefähr gleichkommen mußte. Zum Teil war er sogar geringer als dieser.

Der niedrige Wert des respiratorischen Quotienten veranlaßte die Vff., zwei weitere Verss. unter gleichzeitiger Darreichung von Kohlehydraten anzustellen, um zu prüfen, ob entsprechend der Einfuhr von solchen eine Steigerung der CO_2 -Produktion und eine Erhöhung des respiratorischen Quotienten eintreten würde. Zu dem ersten Vers. wurde Lävulose gewählt, da frühere Verss. gelehrt hatten, daß linksdrehende Kohlehydrate, in mäßiger Menge verabreicht, erst wenn sie mehrere Tage hintereinander gegeben wurden, nennenswerte Zuckermengen bei dem Kranken hervorriefen. Bei Gesunden erfolgt bereits in den ersten Stunden nach Einnahme von Kohlehydraten ein Ansteigen des respiratorischen Quotienten, der sich vorübergehend dem Werte 1 nähert. Bei dem zweiten Vers. wurden dem Kranken reichliche Mengen von Amylum in Form von Brot gereicht. Das Ergebnis beider Verss. war, daß eine einmalige Zufuhr von Kohlehydraten, auch wenn sie keine entsprechende Zuckerausscheidung im Harn hervorgerufen, Vermehrung der CO_2 -Produktion u. Steigerung des respiratorischen Quotienten nicht in dem Umfange wie beim Gesunden zur Folge hatte. Eine Erklärung dafür, daß dies nicht der Fall war, ist nur schwer zu geben. Vermehrte Ausscheidung von Aceton, Acetessigsäure und Oxybuttersäure konnte nicht festgestellt werden. Es bleibt also nur die Möglichkeit, daß das eingeführte Kohlehydrat nicht zers., sondern im Körper als Glykogen aufgespeichert wurde. Daß Glykogenbildung im Diabetes aus Lävulose statthaben kann, darf nicht bezweifelt werden, u. die Bedingungen lagen bei dem betreffenden Kranken, der seit Monaten keine Kohlehydrate mehr genossen hatte, jedenfalls besonders günstig. (Ztschr. physiol. Chem. 19. 603—27. 3/8. Straßburg. Physiol.-chem. Inst.) SACHSSE.

W. Weintraud u. E. Laves, *Der respiratorische Stoffwechsel eines diabetischen Hundes nach Pankreasexstirpation.* Linksdrehende Kohlehydrate, dem Diabetiker vorübergehend gereicht, steigern die Zuckerausscheidung nur unerheblich. Der Rest, der nicht als Dextrose im Harn erscheint, kann sowohl als Glykogen im Organismus abgelagert, wie auch zu CO_2 und H_2O verbrannt worden sein. Die Bestimmung der respiratorischen Stoffwechselprodd. muß den Umfang beider Vorgänge u. ihren zeitlichen Verlauf bis zu einem gewissen Grade erkennen lassen. Freilich schließt das Anwachsen der CO_2 -Produktion nach Lävulosefütterung nicht aus, daß das verbrannte Kohlehydratmolekül vor seiner Oxydation in Glykogen übergeführt war, aber das Ausbleiben einer entsprechenden Steigerung des respiratorischen Quotienten muß anzeigen, ob Glykogenansatz stattgefunden hat, und in welchem Umfange dadurch Kohlehydrat der vollständigen Oxydation entzogen worden ist. Von solchen Erwägungen gingen die Vff. aus, als sie den Einfluß rechts- und linksdrehender Kohlehydrate auf den respiratorischen Stoffwechsel im Diabetes untersuchten, wozu ein durch Pankreasexstirpation diabetisch gemachter Hund benutzt wurde.

Die Ergebnisse der Verss. lassen erkennen, daß die Werte für O-Aufnahme und CO_2 -Produktion des diabetischen Tieres nicht wesentlich differieren von den vor der Pankreasexstirpation erhaltenen. Im Mittel aus vier Verss. verbrauchte das Tier, solange es gesund war, pro Minute und Kilogramm Körpergewicht 13,35 ccm O und exhalierte 12,35 ccm CO_2 , und nachdem es diabetisch geworden war 13,41 ccm O u. 12,24 ccm CO_2 . Der respiratorische Quotient behält fast genau denselben Wert. Verabreichung von Traubenzucker vermag indes nicht mehr wie bei dem gesunden Tiere eine Steigerung des respiratorischen Quotienten zu bewirken, während der Quotient nach Verabreichung von Lävulose genau wie vor der Pankreasexstirpation sofort ansteigt und wie bei dem gesunden Tiere den Wert erreicht. Auch am Gaswechsel ist somit zu erkennen, daß der linksdrehende Zucker verbrannt wird, während

der rechtsdrehende den Organismus unzers. wieder verläßt. Die Frage, ob der linksdrehende Zucker vor seiner Verbrennung in Glykogen umgewandelt ist, ist damit noch nicht entschieden. Die relative Zunahme der CO_2 -Ausscheidung nach der Lävulosezufuhr kann entweder durch direkte Oxydation derselben in den Geweben oder durch Verbrennung des aus ihr gebildeten Glykogens zu stande kommen. (Ztschr. physiol. Chem. 19. 629—46. 3/8. Straßburg. Physiol.-chem. Inst.) SACHSSE.

E. Salkowski, *Die Bildung der Schwefelsäure im Organismus*. Vf. macht einige Bemerkungen gegen die aus dem BAUMANN'schen Laboratorium hervorgegangenen Arbeiten von SMITH (94. I. 595 u. II. 484) und reklamiert die Grundidee dieser Arbeiten für sich, indem er darauf hinweist, daß er bereits vor längeren Jahren (1876) hervorgehoben habe, wie man aus dem Verhalten schwefelhaltiger Verbindungen im Organismus eine Schlusfolgerung auf die Bindung des Schwefels im Eiweiß ziehen könne. (VIRCHOW's Arch. 137. 381—84. 28/7.) SACHSSE.

Selik Soskin, *Kritische Geschichte der Lehre von der Fettbildung*. Diese von der Kgl. Landwirtschaftlichen Hochschule zu Berlin gekrönte Preisschrift empfiehlt sich durch die Klarheit u. Gründlichkeit ihrer Darstellung. Eine Zusammenstellung der Litteratur über die Frage der Fettbildung im tierischen Körper und damit verwandte Fragen ist dem Texte angehängt. (J. Landw. 42. 157—230.) SACHSSE.

Mineralogische und geologische Chemie.

S. L. Penfield, *Mineralogische Notizen*. Mit 2 Figg. 1. *Anatas von Magnet Cove, Arkansas*. Die bis 5 mm großen Krystalle fanden sich neben Rutil u. Brookit auf weißem Albit aufgewachsen und konnten kristallographisch und chemisch als Anatas bestimmt werden. Nach der beigegebenen Figur ist der Typus der Krystalle dadurch ein für Anatas ungewöhnlicher, daß $\frac{1}{2}P$ neben P und $\frac{1}{2}P\infty$ vorherrscht.

2. *Über die Krystallform des Penfieldits*. Wie der Entdecker der Spezies, F. A. GENTH (92. II. 670), schon angegeben hatte, kristallisiert das von Laurion, Griechenland, stammende u. nach der Formel PbO_2PbCl , zusammengesetzte Mineral hexagonal. Die gewöhnlichsten Formen sind ∞P und $0P$, seltener $P2$. Außerdem erzeugen unbestimmbare Pyramiden Streifung der Prismenflächen. Aus den besten Messungen läßt sich $a : c = 1 : 0,8967$ berechnen. Die Spaltbarkeit ist basisch, die Doppelbrechung positiv und ungefähr so stark, wie beim Kalkspat.

3. *Über Spalt- und Gleitflächen am Oligoklas und Albit*. Die Unters. eines Oligoklases von Bakersville, Mitchell County, Nordcarolina, hatte den Vf. früher (1888) zu der Annahme optischer Anomalien geführt, weil bei Schnitten nach der basischen Spaltbarkeit $38-40^\circ$ Auslöschungsschiefe gegen die Kante zwischen $0P$ u. einer zweiten Spaltungsrichtung, die als $\infty P\infty$ gedeutet wurde, zu beobachten war, eine Erscheinung, die der gefundenen Mischung (3,6 Ab auf 1 An) nicht entspricht. Eine Wiederholung der Unters., an reichlicherem Material ausgeführt, ergab aber, daß die zweite Spaltbarkeitsrichtung nicht dem Brachypinakoid, sondern der Pyramide $P2$ entspricht, so daß die Anomalie vielmehr in den Spaltungsverhältnissen, nicht in den optischen sich abspielt. Der Vf. hält die Spaltbarkeit nach $P2$ für eine sekundäre, auf Druck zurückzuführende Erscheinung. Hierzu kommt, daß die brachydiagonale Spaltbarkeit nur schwer nachweisbar ist, sowie die Zwillingsstreifung auf $0P$ fehlt, so daß PENFIELD geneigt ist, ihr Auftreten überhaupt als eine Absonderung nach der Zwillingssebene aufzufassen. Weitere Spaltungsanomalien ergaben sich an einem Albit von Amelia, Virginia. Der untersuchte Krystall war ein Vierling nach dem Karlsbader und dem Albitgesetz und nach $\infty P\infty$ mit begleitendem Quarz verwachsen. Neben $0P$ tritt hier die Pyramidenfläche P u. das Prisma ∞P als Spaltungs-

richtung auf, so daß sich als Resultat fixieren läßt, daß bei den Feldspaten nur die basische Spaltbarkeit allgemein vorkommt, daß dagegen die nach ∞P oft fehlt, besonders dann, wenn keine polysynthetischen Zwillinge vorliegen, und daß endlich als sekundäre, durch Druck oder Spannung hervorgerufene Erscheinungen Spaltungen nach ∞P , P und $\bar{P}2$ auftreten können. Beim Albit von Amelia gelang es, durch Druck die beiden abnormen Spaltungsrichtungen ∞P und P zu erzeugen, während bei plötzlicher Abkühlung des vorher erhitzten Materials Absonderungen nur nach ∞P , nicht aber nach P beobachtet wurden. Der Oligoklas lieferte weder durch Druck, noch durch schnellen Temperaturwechsel kristallographisch bestimmbare Absonderungsflächen. (Am. J. Science, SILLIMAN [3.] 48. 114—18. 1/8. [Febr.] New-Haven. Sheffield. Scient. School. Lab. f. Min. u. Petr.) NIES.

E. B. Hurlburt, *Über Alaunstein von Red Mountain, Ouray County, Colorado. Mit einer Fig.* Das zuerst für Kaolin gehaltene Mineral tritt in Aggregaten sehr kleiner Krystalle (die größten messen 0,13 mm im Durchmesser und sind 0,01 mm dick), Adern und Schnüren in dem namentlich aus Enargit bestehenden Erz der National Belle Grube zu Red Mountain auf. Es gelang PENFIELD, an einigen der aus OR und R bestehenden Krystalle den Winkel zwischen den beiden Formen annähernd zu 54° zu bestimmen, während BREITHAUPT $55^\circ 20'$ für Alaunstein angibt. Die optische Rk. ist normal u. ergab positive Doppelbrechung. Die D. wurde (auf fallend hoch) zu 2,826—2,843 bestimmt. Die Analyse ergab:

1. Gefunden. — 2. Berechnet aus der Formel $R^1Al_2S_4O_{11} \cdot 3H_2O$ unter Annahme von $K : Na = 4 : 7$.

	SO_3	Al_2O_3	K_2O	Na_2O	H_2O	Unl.	Summe
1.	38,93	39,03	4,26	4,41	13,35	0,50	100,48
2.	39,65	37,93	4,21	4,83	13,38	—	100.

Das Wasser wird erst bei Rotglut abgegeben. Auffallend ist die Widerstandsfähigkeit des Materials gegen Salze; nach zweiwöchentlicher Einw. auf dem Wasserbade waren nur 13,30% gelöst. Während die meisten Alaunsteine nur Kalium enthalten, wurde von CROSS und EAKINS ein ähnlich natriumreicher von den Rosita Hills, Colorado, beschrieben und seine Entstehung auf die Einw. von Solfatarendämpfen auf Rhyolith zurückgeführt. Eine ähnliche Bildung nimmt Verfasser auch für den Alaunstein von Red Mountain an. (Am. J. Science, SILLIMAN [3.] 48. 130 bis 131. 1/8. New-Haven. Sheffield Scient. School. Lab. f. Min. u. Petr.) NIES.

S. L. Penfield u. D. A. Kreider, *Mineralogische Notizen. Mit 3 Figg. 1. Über die Identität zwischen Hydrofranklinit und Chalkophanit.* W. F. RÖPPER hatte ein wasserhaltiges, Eisen-, Zink- u. Manganoxyd führendes Mineral von Sterling Hill bei Ogdensburg, New Jersey, als neu unter dem Namen Hydrofranklinit beschrieben. Den Vfn. stand ein ausgiebiges, mit dem RÖPPER's nachweisbar identisches Material zur Verfügung: Haufwerke kleiner, nicht über 1 mm messender Krystalle, die ein derbes, mit den Kryställchen vermutlich identisches Mineral überzogen. Sie ließen sich durch Schlämmen ziemlich rein von der unkrystallisierten M. u. von anhängender Gangmasse trennen und wurden dann noch nach RETGERS' Methode durch geschmolzenes Thalliumsilbernitrat gesondert, indem nur solche von einer mittleren D. 4,012 zur Unters. genommen wurden. Die Analyse ergab:

1. Gefunden. — 2. Berechnet aus der Formel $R^1O \cdot 2MnO_3 \cdot 2H_2O$ für $R^1 = Fe : Zn = 8 : 13$.

	FeO	ZnO	MnO	O	H_2O	Unl.	Summe
1.	10,00	18,25	48,27	11,21	11,85	0,25	99,83
2.	9,53	17,52	49,33	11,11	12,51	—	100.

Obleich die Kryställchen nicht genügend gute Messungen zuließen, so waren sie doch namentlich durch das Auftreten einer deutlichen basischen Spaltbarkeit als hexagonale, aus R. OR bestehend, deutbar, während RÖPPER sie für tesseral gehalten hatte. Durchaus gleiche morphologische Eigenschaften giebt MOORE (1875) für seinen Chalkophanit an, der auch auf dieselbe Formel beziehbar ist, mit dem einzigen Unterschied, daß Eisen fast ganz fehlt u. R^n viel mehr = $Zn + Mn$ ist. Demnach wäre RÖPPER's Hydrofranklinit eine eisenreiche Varietät von MOORE's Chalkophanit.

2. *Über die Trennung der Mineralien von hohem spezifischen Gewichte vermittelst geschmolzenen Thalliumsilbernitrats.* Zur bequemeren Handhabung der RETGERS'schen Methode (vergl. 94. II. 442) wird als Schmelzgefäß ein kleiner Apparat angewandt, der aus einer etwa 20 cm langen, unten ausgezogenen Glasröhre besteht, die durch einen die Glasröhre etwas überragenden u. in die untere Öffnung eingeschliffenen Glasstab geschlossen werden kann. Während RETGERS nach erfolgter Trennung der Körnchen in der Flüssigkeitssäule das Nitrat erkalten läßt u. durch Zertrümmerung des Schmelzgefäßes die nach dem spezifischen Gewicht gesonderten Körner erhält, kann nach der Anordnung der Vff. durch Lüften des als Verschluss dienenden Glasstabes das unten angesammelte, schwerere Material ohne Unterbrechung der Schmelzung entfernt werden. Die Sonderung des Materials wird durch Umrühren der Schmelze unterstützt; als Rührer dient ein zweiter Glasstab, der unten in eine horizontal gestellte Schleife umgebogen ist, um ihn neben dem als Verschluss dienenden Stab auf u. ab bewegen zu können. (Am. J. Science, SILLIMAN [3.] 48. 141—44. 1/8. [April.] New-Haven. Sheffield Scient. School. Lab. f. Min. u. Petr.) NIES.

A. C. Lane, *Abhängigkeit des Brechungsexponenten der Hornblenden von ihrem Gehalt an Natron.* Der Vf. glaubt, für dies Abhängigkeitsverhältnis die Formel

$$n = 90/17 (0,012 - b)$$

aufstellen zu können, wenn mit n der Gehalt an Natron und mit b der Brechungsexponent im orthodiagonalen Querschnitt bezeichnet wird; b ist negativ zu nehmen, wenn der Exponent für die Richtung der c-Axe kleiner als der für die b-Axe ist. Der Vf. erinnert an die schon früher bekannte Beobachtung, daß das rote Ende des Spektrums um so mehr absorbiert erscheint, je größer der Gehalt an Natron ist. Als eine Konsequenz des vom Vf. formulierten Gesetzes erscheint es, daß die natronfreien Hornblenden einen gleich großen Brechungsexponenten im orthodiagonalen Querschnitt haben. Der Vf. fand die Richtigkeit seines Gesetzes nicht nur durch eigene Beobachtungen, sondern auch durch Litteraturangaben (soweit dieselben einschlägige Berechnungen zuließen) bestätigt u. will als einzige Ausnahme nur eine von LEVY u. LACROIX beschriebene braune Hornblende aus Böhmen gefunden haben. (Am. J. Science, SILLIMAN [3.] 48. 172. 1/8. New-Haven.) NIES.

B. Zaloziecki, *Über terpenartige Kohlenwasserstoffe im Erdöl.* Aus der Reinigungslauge eines galizischen Lignoins wurden durch fraktionierte Dest. und Behandlung der Fraktionen 160—170° u. 170—180° mit konz. Schwefelsäure drei Öle gewonnen, deren eines von Schwefelsäure nicht angegriffen wurde, während das zweite sich aus der Schwefelsäurelag. beim Verd. mit W. ausschied, und das dritte aus den Bariumsalzen löslicher Sulfosäuren durch Zers. mit HCl im Einschlussrohre abgeschieden wurde. Aus dem Prod. III. vom K. 150—160° wurde bei Nitrierung eine bei 90° schm. Substanz erhalten, die der Vf. für identisch mit *Trinitro-p-äthyltoluol* ansieht. Die von H_2SO_4 nicht angegriffene Portion scheint *Terpene* der Formel $C_{10}H_{18}$ und $C_{10}H_{16}$ zu enthalten, doch ist es auch möglich, daß Verb. der Formel $C_{10}H_{14}$ beigemischt waren. Neben diesen hochsiedenden u. demnach anscheinend polymerisierten Prodd. vom K. 245—250° fanden sich in dem von H_2SO_4 nicht angegriffenen Öl auch niedriger siedende Prodd. vom K. 130—140°, die gleiche Zus. wie die höher

siedenden Öle hatten. Aus diesen niedriger siedenden Ölen wurden Additionsprodd. mit 4 Atomen Brom von der Zus. des *Tetrabromdihydrocymols*, $C_{18}H_{16}Br_4$, isoliert. Die Krystalle hatten F. 186°. Daneben wurden noch Bromadditionsprodd. vom F. 205° mit 60,02% Brom dargestellt. (DINGL. Pol. J. 75. 114—19. Lemberg.) BODL.

Analytische Chemie.

D. Sidersky, *Neuer Titrierapparat für Saftuntersuchung behufs gleichzeitiger Bestimmung der Alkalität und des Gesamtkalkgehaltes in den Produkten der Zuckerfabrikation.* Der Apparat des Vfs. gestattet, die gleichzeitige Bestimmung der Alkalität und des Gesamtkalkes auszuführen, u. zwar ebenso gut in der Fabrik selbst wie im Laboratorium. Die Einrichtung des Apparates ist aus der Fig. 35 ohne weiteres verständlich. Bei Füllung der oben birnförmig erweiterten Büretten läßt man die Fl. bis in die Birne treten, läßt dann die Kautschukdruckbirne los. Das in der Bürette bis zum Nullpunkt reichende und mit *D* (bez. *d*) verbundene Röhrchen wirkt dann als Heber, und das Niveau der Titrierflüssigkeit stellt sich dann automatisch ein. Noch sei erwähnt, daß eine in dem die Bürette schließenden Korkstopfen seitlich angebrachte Öffnung den Ein- und Austritt der Luft gestattet. — Die eine Flasche wird mit LE DOCT'-scher Probesäure (89,3 ccm Normalsäure im Liter entspr. 0,01% CaO bei Verwendung von 25 ccm Saft), die andere mit Normalseifenlg. nach BUTRON und BOUDET gefüllt; erstere dient zur Alkalitätsbestimmung, letztere zur Ermittlung des Gesamt-CaO. (Bezugsquelle: D. SIDERSKY, Paris rue Tiquetonne 62.) (N. Z. Rüb.-Zucker-Ind. 33. 59—60. Paris.) HEFELMANN.

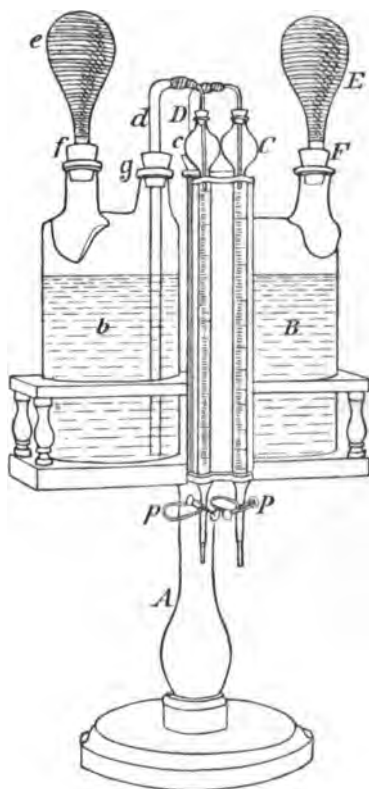


Fig. 35.

S. L. Penfield, *Über einige Methoden zur Bestimmung des Wassergehaltes.* Vf. führt die Wasserbestimmung in Mineralien einfach in der Weise aus, daß er gewogene Mengen derselben in einseitig geschlossenen Röhren erhitzt, deren Form je nach der Menge der angewandten Substanz u. der Leichtigkeit, mit der die Wasserabgabe erfolgt, gewählt wird (Fig. 36.), dann den vorderen Teil, welcher das ausgetriebene W. enthält, und der mit einem kapillar ausgezogenen Röhrchen versehen ist, abschmilzt, und erst mit W., dann nach sorgfältiger Austrocknung ohne dasselbe wägt. Die Methode bewährt sich, falls man die nötigen Vorsichtsmaßregeln beobachtet, auf das beste, auch bei solchen Fällen, in welchen der Zusatz irgend einer Substanz, durch welche flüchtige Bestandteile zurückgehalten werden sollen, erforderlich wird; so, wenn man z. B. Kupfersulfat, mit Kalk gemischt, erhitzt, um

das Entweichen von SO_2 zu verhindern. Bei Verbb., welche beim Glühen CO , abgeben, läßt sich letztere vor der Wägung durch Neigen des Rohres entfernen.

Für Mineralien, welche das W. erst bei sehr heftigem Glühen abgeben, wurde eine Art Ofen aus feuerfesten Ziegelsteinen konstruiert, der mit Holzkohlen ausgekleidet wird. Um das Glas zu schützen, ist der untere Teil des Rohres mit einem Mantel von Platinblech umgeben. Der Apparat wird dann von der Seite her mit einer Gebläseflamme erhitzt, wodurch die Röhre in volle Weißglut gerät. — Fluorhaltige Mineralien werden mit Bleioxyd gemischt, um das Entweichen von Fluor zu verhindern. Die intensive Hitze, welche mit dem Holzkohlenofen erreicht werden kann, ermöglicht die vollständige Zers. eines Minerals durch Schmelzen mit Natrium-

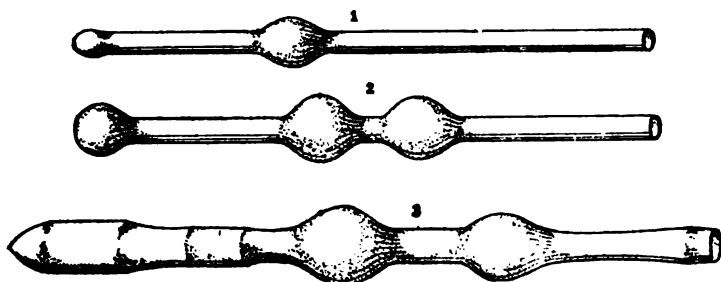


Fig. 36.

carbonat in einer beiderseitig offenen Verbrennungsröhre. Die Substanz wird hierfür in einem Platinäschfchen mit 5 g frisch calcinierter Soda gemischt. Die zu erhaltende Stelle des Rohres ist durch einen inneren und einen äußeren Cylinder aus Platinblech geschützt. Im übrigen verfährt man wie üblich, indem man einen trockenen Luftstrom durch den Apparat treibt u. das W. im Chlorcalciumrohr auffängt. Nach der Wasserbestimmung kann der Glührückstand noch für die übrige Analyse benutzt werden. Die Methode ist anwendbar für die Wasserbestimmung bei allen Mineralanalysen u. ergibt bei sorgfältiger Ausführung sehr genaue Resultate; sie empfiehlt sich besonders zur direkten Bestimmung des W. in schwer zersetzbaren Mineralien. (Z. anorg. Ch. 7. 22—32. 4/8. [3/6.] Sheffield. Scientific School. New-Haven. Conn.)

MEYER.

Karl Zulkowski und Enrico Poda, Über ein neues Prinzip der Entwässerung hygroskopischer Substanzen. Das neue Trocknungsverfahren gründet sich nicht allein auf die Verdrängung des Wassers durch flüchtigere Fll., sondern auch auf die Bedingungen, durch welche der zu trocknende Körper, sei es beim Erhitzen oder beim Evakuieren, zu einem feinen, bleibenden Schaum aufgetrieben wird. Diese Schaumbildung hat das sonst bei festen Stoffen übliche Pulverisieren zu ersetzen. Vorteilhaft ist das neue Verfahren erstens bei der Darst. stark hygroskopischer Stoffe und zweitens bei der quantitativen Wasserbestimmung in solchen Stoffen (Sirupen etc.). Im letzteren Falle ist ein besonderer Apparat erforderlich, der das Abdestillieren der zugesetzten Verdrängungsflüssigkeit, das Absaugen der Luft u. das Durchleiten eines getrockneten Gasstromes gestattet. Als Verdrängungsflüssigkeit diene zuerst absol. A., später absol. Methylalkohol, der schneller verdampft und stärker l. als A. Das Gemisch aus W. und Methylalkohol verdampft weit schneller als W.

Apparat. a (Fig. 37) ist eine leere Waschflasche; b. eine mit konz. H_2SO_4 gefüllte Waschflasche zum Trocknen des Luftstromes; c ein CaCl_2 -Rohr, woran sich ein mit Schraubenquetscher q_1 versehener Schlauch befindet; d ein 250—300 ccm-Kölbchen von dünnem Glase, das aber einen Luftdruck von 65 ccm aushält, am besten mit

Glasstopfen versehen; *e* ein Blechtopf mit so viel dest. W., daß das Kölbchen ziemlich tief eingesenkt ist; *f* eine starkwandige Vorlage zum Auffangen des Destillats, deren starkwandiger Verbindungsschlauch mit Schraubenquetscher *q*₂ versehen ist und mit der Luftpumpe in Verb. steht.

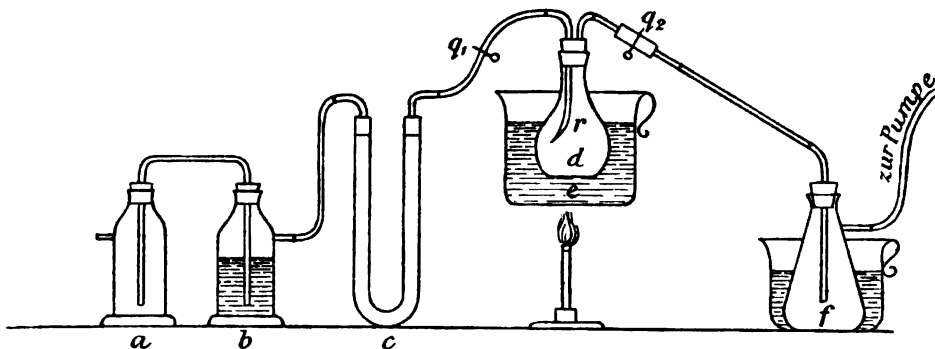


Fig. 37.

Ausführung der Wasserbestimmung. In das Kölbchen werden 10 g Melasse eingewogen, 50 ccm Methylalkohol zugesetzt u. dasselbe mit den übrigen Teilen des App. verb. Das Zuleitungsrohrchen wird emporgehoben u. *q*₁ geschlossen. Das angewärmte W. wird so weit erhitzt, daß die Fl. im Kolben gelinde sd. Ist sie abdestilliert, so giebt man nochmals 25 ccm Methylalkohol hinzu u. dest. wiederum ab. Hierauf wird die Pumpe in Thätigkeit gesetzt bis zu 65 cm Luftleere, wodurch der dick gewordene Rückstand schaumartig emporsteigt. Ist derselbe starr geworden, zeigen sich keine Dampfbläschen mehr, so wird das Röhrchen *r* herabgesenkt, *q*₁ ein wenig geöffnet und bei dem früheren Grade der Luftverd. $\frac{1}{2}$, — $\frac{3}{4}$ Stunde getrocknete Luft durchgeleitet zur Verdrängung des Alkoholdampfes. Dann wird *q*₂ geschlossen, die Luftpumpe abgestellt, das Wasserbad entfernt und das Kölbchen nach dem Erkalten gewogen. Die Bestimmung dauert 2—2½ Stunden. Selbstverständlich muß die Verb. des Kölbchens mit der Trockenvorrichtung vollkommen dicht sein. — Die Brauchbarkeit dieses exakten Verfahrens wird durch verschiedene Beispiele belegt (Melasse, Pilé-Füllmasse, zuckerhaltige Fl., Stärkesirup, Darst. von trockenem Invertzucker, Darst. von trockenem Kartoffelmehl, Malz-, Bier- und Milcheextrakt und von trockener Seife). Das Verfahren dürfte namentlich bei Zucker-, zymotechnischen und Seifenunterss. von Wert sein. *Invertzucker*, der sich bisher niemals in festem Zustande gewinnen ließ, wurde als schneeweiße, harte M. erhalten, die sich leicht pulvern ließ. (Ber. Österr. Ges. Förder. chem. Ind. 16. 92—98.) HEPFELMANN.

J. Knobloch, Eine neue Reihe maßanalytischer Methoden. Versetzt man FeCl_2 -Lsg. mit der genau zur Überführung in FeF_3 erforderlichen Menge KF -Lsg., so entsteht eine Lsg., welche lediglich KCl und FeF_3 enthält, und nicht, wie man erwarten sollte, ein Gemenge der 4 Salze: FeCl_2 , KF , KCl und FeF_3 , was man an der völligen Farblosigkeit der Lsg. erkennen kann. Bei Überschufs an KF enthält das Gemisch nur KF , KCl und FeF_3 und ist frei von FeCl_2 , bei Überschufs von FeCl_2 nur KCl , FeCl_2 und FeF_3 , aber kein KF . Dementsprechend ist auch Fe in FeF_3 nicht nachweisbar durch KSCN , Salicylsäure, Essigsäure, Antipyrin etc., die mit FeF_3 -Lsg. völlig farblose Mischungen ergeben. Noch merkwürdiger ist die Thatsache, daß FeF_3 im direkten Gegensatz zu FeCl_2 aus Jodiden in saurer Lsg. keine Spur von J frei macht. Diese Eigenschaft des FeF_3 hat Vf. zu einer maßanalytischen Best. des F und zu einer Anzahl von Restmethoden

benutzt zur Bestimmung solcher Metalle, die in W. unl. Fluoride bilden. Es sind folgende titrierte Legg. nötig:

1. $\frac{1}{10}$ Normal-Kaliumfluoridlg. Man löst 5,809 g reines, vorher durch Erhitzen bis zum Glühen völlig entwässertes KF zu 1 l. Das käufliche Kaliumfluorid ist sauer und muß daher durch Glühen im Pt-Tiegel entsäuert und durch Umkrystallisieren gereinigt werden. Man erhält neutrales KF auch durch einstündiges Zusammenschmelzen von 1 Teil KHCO_3 und $1\frac{1}{2}$ Teilen CaF, im Porzellantiegel, Erkaltenlassen, Auslaugen mit W., Eindampfen zur kryst. und zweimaliges Umkrystallisieren. — 2. $\frac{1}{100}$ Normal- FeCl_2 -Lsg. Man mischt 19,0 g offizielle FeCl_2 -Lsg. mit W. und füllt zu 1 l auf. — 3. $\frac{1}{100}$ Normal- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ -Lsg. Durch Verd. von 1 TL $\frac{1}{10}$ Normal- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ -Lsg. mit 2 Teilen W. — 4. Zinkjodidlg. Ein Gemisch von 10 g J, 5 g Zn-Feile und 25 ccm W. erhitzt man im Glaskolben bis zur Entfärbung der Lsg., filtriert und ergänzt mit W. auf 40 g. Diese Leg. ist haltbarer als KJ, das oft Spuren von freiem J enthält.

Maßanalytische Methoden. 1. *Bestimmung des Fluor in löslichen Fluoriden.* Man setzt zu der mit HCl angesäuerten Leg. überschüssige FeCl_2 -Lsg., fügt ZnJ_2 -Lsg. im Überschufs hinzu und stellt $\frac{1}{2}$ Stunde im geschlossenen Glasgefäß bei 35–40° beiseite. Hierauf titriert man mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ -Lsg. das ausgeschiedene J, zieht die verbrauchte Anzahl Kubikzentimeter $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ -Lsg. von der verwendeten Menge FeCl_2 -Lsg. ab und erhält die zur Umsetzung des Fluorids verbrauchte Menge FeCl_2 -Lsg., 1 ccm der letzteren = 1,9 mg F. Nur die Ggw. anderer J aus Jodiden auscheidenden anorganischen Stoffe stört die Bestimmung.

2. *Bestimmung des Calciums in Ca-Salzen.* Man versetzt die mit HCl angesäuerte Leg. mit überschüssiger KF-Lsg., fügt genau soviel FeCl_2 -Lsg. hinzu, stellt nach Zusatz hinreichender ZnJ_2 -Lsg. im geschlossenen Gefäße $\frac{1}{2}$ Stunde bei 35–40° beiseite und titriert dann J mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$. 1 ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ entspricht 2 mg Ca. Außer Fe^{III} -, Pb-, Sr- und Al-Salzen dürfen sämtliche häufigeren Leicht- und Schwermetalle zugegen sein. Ba-Salze in geringer Menge stören nicht; bei Ggw. von viel Ba, sowie bei Ggw. von Sr- und Pb-Salzen fällt man diese vorher Na_2SO_4 aus. Fe^{III} -Salze sind in einer besonderen Probe zu bestimmen und als FeCl_2 in Rechnung zu stellen; man zählt einfach für 5,6 mg Fe^{III} 1 ccm $\frac{1}{100}$ Normal- FeCl_2 -Lsg. hinzu. J freimachende Verbb. müssen erklärlich ebenfalls abwesend sein.

3. *Bestimmung des Kalkes im Trinkwasser.* Man verfährt zur Bestimmung des Gesamt-CaO wie unter 2. Bei Gegenwart von viel N_2O_5 ist diese vorher zu bestimmen und zu berücksichtigen. Verwendet werden 50 ccm Wasser. Zur Bestimmung der bleibenden Härte sd. man 100 ccm W. $\frac{1}{4}$ Stunde lang, bringt durch Zusatz von destilliertem W. wieder auf 100 ccm, filtriert und bestimmt in 50 ccm Filtrat CaO nach 2. Die temporäre Härte ergibt sich aus der Differenz des Gesamt-CaO und der bleibenden Härte.

4. *Bestimmung des Strontiums.* Wie unter 2.

5. *Bestimmung der Schwefelsäure.* Auch nach F-Methode möglich, jedoch einfacher nach P. SOLTSIEN (90. II. 217) durchführbar.

6. *Bestimmung des Bariums* unter Verwendung von SOLTSIEN's Verf. Man neutralisiert die Ba-Lsg. mit 1%iger KOH-Lsg. und Methylorange als Indikator fast vollständig, so daß die Fl. noch rötlich gefärbt ist, titriert dann mit Hämatoxylin als Indikator, Ba mit $\frac{1}{100}$ Normal- K_2CrO_4 . (1 ccm = 4,562 mg Ba). Nicht zu große Mengen Ca und Alkalien stören nicht, andere Metalle sind zu entfernen.

7. *Bestimmung des Aluminiums.* Wie unter 6, nur müssen organische Säuren vorher durch Sieden mit H_2SO_4 zersetzt werden. 1 ccm $\frac{1}{100}$ Normal- $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Lsg. = 1,352 mg Al.

Durch obige Verff. hat Vf. die Aufgabe der maßanalytischen Bestimmung der Leichtmetalle mit Ausnahme des Mg in überraschender Weise gelöst. Beleganalysen

sollen folgen; die Grundlage des F-Verfs. ist nach einigen Verss. des Rf. zutreffend. (Pharm. Ztg. **39**. 558—59. Homberg.) HEFELMANN.

P. Mohr, *Die titrimetrische Bestimmung der Magenacidität*. Vf. teilt einige Erfahrungen mit, die er bei Anwendung der Methode TÖFFER's (**94**. I. 695) gemacht hat. Was die von TÖFFER empfohlenen Indikatoren anlangt, so gehört zum Erkennen des Überganges aus der Rot- in die Violettfärbung bei Anwendung des Alizarins einige Übung. Bei Anwendung des Dimethylamidoazobenzols erscheint es geboten, nur gerade bis zum Verschwinden der Rotfärbung zu titrieren, da man sonst zu hohe Resultate für freie HCl erhält. Verd. organische Säuren geben mit Dimethylamidoazobenzol nicht ausgesprochene Rotfärbung, wohl aber eine gelbrote Färbung, die erst bei einem größeren Gehalte an Eiweiß in die Gelbfärbung umschlägt, die Dimethylamidoazobenzol mit destilliertem W. giebt. Bei der Bestimmung der Gesamtacidität mit Phenolphthalein als Indikator muß man so lange Natronlauge zufließen lassen, bis der einfallende Tropfen keine weitere Rotfärbung verursacht. Im Anschluß hieran teilt Vf. einige Bestimmungen der Acidität des Magensaftes von Kaninchen mit. (Z. anorg. Ch. **19**. 647—50. 3/8. Breslau. Tierchem. Inst.) SACHSSE.

Lychenheilm, *Bestimmung des Phosphorgehaltes in Kohlen und Koks*. Zur schnellen Bestimmung des Phosphors verascht man die Kohle unter Umrühren in einem Platinschiffchen, l. die Asche in 40 ccm HCl, verdampft auf 10 ccm, fügt 40 ccm HNO₃, D. 1,42, hinzu, verdampft auf 20—25 ccm, bis keine roten Dämpfe mehr aufsteigen, verdünnt, filtriert von der Kieselsäure, neutralisiert mit NH₃, fügt 40 ccm Molybdänlsg. hinzu und bestimmt die Menge des Nd. maßanalytisch. Die Phosphorsäure ist fast vollständig in HCl l., so daß ein Schmelzen der Asche mit Soda und Salpeter überflüssig ist. (Transact. of Am. Inst. of Min. Engin; Berg-Hüttenm.-Ztg. **53**. 272—73. 10/8.) BODLÄNDER.

W. A. Noyes und E. D. Frohman, *Die maßanalytische Bestimmung vom Phosphor im Stahl*. Es liegen verschiedene Angaben darüber vor, bis zu welcher Oxydationsstufe die Molybdänsäure des gelben Nd. reduziert wird, wenn man die Lsg. desselben in NH₃ durch das von DUDLEY u. PEASE (**93**. I. 957) vorgeschlagene Reduktionsrohr fließen läßt. Diese Ungewißheit erklärt sich aus der Geschwindigkeit, mit welcher bei Luftzutritt Oxydation eintritt. Läßt man zuerst verdünnte Schwefelsäure durch das Rohr fließen, so daß alle Luft aus demselben und aus der darunter befindlichen Flasche verdrängt wird, gießt dann, ohne daß von neuem Luft Zutreten kann, die zu reduzierende Lsg. und unmittelbar danach die saure Waschlösung durch und reduziert ohne weitere Verd., so erhält man bei der Titration mit Permanganat Zahlen, die genau für eine Reduktion der Molybdänsäure zu Mo₂O₃ stimmen. Wendet man zur Berechnung auf Phosphor den theoretischen Faktor an, der sich aus dem Verhältnis von Molybdänsäure zu Phosphor wie 12 : 1 ergibt, so erhält man sehr genaue Zahlen für den Phosphorgehalt, während der empirische von DUDLEY u. PEASE vorgeschlagene Faktor meist zu hohe Werte ergibt. (J. Amer. Chem. Soc. **16**. 553—59. ROSE Polytechn. Inst.) BODLÄNDER.

J. H. Pratt, *Über die Bestimmung von Eisenoxydul in Silikaten*. Der Vf. beschreibt die (längst bekannte) Aufschließung mit H₂SO₄ u. HF in einem nach Art der ROSE'schen Tiegel eingerichteten Platintiegel, in welchen CO₂ geleitet wird. (Am. J. Science, SILLIMAN [3.] **48**. 149—51. Sheffield Scientific School.) BODLÄNDER.

Th. Salzer, *Zur Prüfung des Zincum sulfuricum*. Während Ph. G. III für Zinc. acetic. und Zinc. chlorat. eine Prüfung auf Na- und Mg-Salze fordert, fehlt dieselbe für Zinc. sulfuric. Ph. G. II hatte noch verlangt, daß 1 g ZnSO₄ mit 10 ccm W. und 5 ccm NH₃ eine Lsg. gebe, die durch Na₂HPO₄ nicht getrübt, aber durch

überschüssigen H_2S weiß gefällt werde und dann ein Filtrat liefere, das nach Verdampfen und Glühen keinen Rückstand hinterlasse. (Pharm. Ztg. 39. 553. Worms.)

HEFELMANN.

Frederic P. Dewey, *Die Genauigkeit der technischen Silberprobe*. Die Fehler der üblichen Silberprobe auf trockenem Wege erscheinen für sich klein, gewinnen aber an Bedeutung bei Proben aus großen Ladungen und von reichen Erzen oder Prodd. Es ist immer nötig, den Silbergehalt der Kapellen u. Schlacken festzustellen; der durchschnittliche Silbergehalt, der sich in einer großen Anzahl von Bestimmungen in Kapelle u. Schlacke fand, betrug etwa 1,7% von dem gesamten Silber. (Washington Section [12/4.*]; J. Amer. Chem. Soc. 16. 505—16.)

BODLÄNDER.

G. Lunge, *Zur Prüfung des „präparierten Teers“*. Unter dem Namen „präparierter Teer“ kommen im Handel Produkte vor, welche durch Mischen von weichem oder hartem Steinkohlenteerpech mit Destillaten des Steinkohlenteers in sehr verschiedenen Verhältnissen dargestellt werden. Nachdem dem Teer in der Blase alles Flüchtige entzogen worden ist, hinterbleibt ein hartes Pech, das schwer zu entfernen ist. Man pumpt daher zu dem noch flüchtigen Pech eine gewisse Menge nicht besser verwertbarer Schweröle, z. B. der vom Rohanthracen abgepressten Öle. Je nach der Art und Menge der zugesetzten Öle, das sich mit dem Pech mischt, erhält man beim Ablassen der Masse mittelhartes Pech, weiches Pech, „Asphalt“, Eisenlacke verschiedener Konsistenz und endlich „präparierten Teer“. Ursprünglich verstand man wohl unter letzterem Namen ein dem rohen Teer an Konsistenz und Anwendbarkeit zu Anstrichen etc. ähnliches Produkt, das aber mangels flüchtiger Bestandteile den Vorteil besitzt, beim Trocknen weder Geruch, noch Risse hervorzurufen. Von dem „präparierten Teer“ verlangt man je nach seiner Verwendung die verschiedensten Eigenschaften: Schnelligkeit des Austrocknens, Deckkraft, Dichtheit des Überzuges, Wetterbeständigkeit etc. Die Prüfung desselben wird sich auf den Nachweis von Gleichförmigkeit verschiedener Lieferungen und der Übereinstimmung mit einem Normalmuster zu beschränken haben. Für diesen praktischen Zweck hat Vf. einige leicht durchführbare Verff. ausgearbeitet.

Bestimmt werden: D., Viskosität und Gehalt an flüchtigen Bestandteilen. 1. D. Wo man nicht mit einem Aräometer arbeiten kann, verfährt man pyknometrisch. In den Glasstopfen eines 76 mm hohen und 27 mm weiten Wägegläschens feilt man von unten nach oben eine 2 mm weite Rinne ein. Man wägt das Gläschen (a) leer, bestimmt das Gewicht desselben nach Füllen mit W. bei 15° (b), trocknet es aus, gießt beliebig viel Teer hinein, etwa bis zu zwei Drittel der Höhe, stellt das Glas mit abgenommenem Stopfen 1 Stunde in h. W., bis alle Luftblasen entwichen sind, läßt erkalten, wägt Glas + Teer (c), füllt mit W. auf, setzt den Stopfen auf, trocknet das Gefäß ab, stellt in W. von 15°, wägt wieder (d). Die gesuchte D. des Teeres ist dann:

$$\frac{c-a}{b+c-(a+d)}$$

2. Viskosität. Zur Bestimmung der Viskosität wird das schon öfter benutzte Prinzip der Schnelligkeit des Einsinkens eines Probekörpers benutzt. Der Probekörper ist hier ein Aräometer, Teerprüfer genannt (Fig. 38). Derselbe ist aus

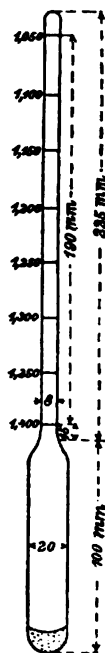


Fig. 38.

starkem Glase gefertigt; alles übrige ist aus der Figur ersichtlich. Man gießt den Teer in einen Cylinder, und zwar so hoch, daß nach dem Einsinken des Teerprüfers die Oberfläche des Teeres sich nicht weit unter der Mündung des Cylinders befindet. Der Teer wird dann mit einem Rührer aus Draht gut durchgemischt und die Temperatur bis auf 0,5° genau abgelesen; am besten beobachtet man bei 15°. Man taucht nun den in einer Federkammer schwebend gehaltenen Teerprüfer zunächst behufs Benetzung mit Teer genau bis zu dem Punkte 1,250 ein, zieht ihn wieder heraus u. läßt ihn 3 Minuten lang abtropfen. Nun nimmt man eine Sekundenuhr in die eine, den Teerprüfer in die andere Hand, hält den letzteren so, daß sein unteres Ende die Oberfläche des Teeres berührt, und läßt in dem Momente los, wo eine ganze Minute anfängt. Im Augenblicke, wo der Punkt 1,250 erreicht ist, liest man die Sekundenzahl ab.

3. Gehalt an flüchtigen Stoffen. Man destilliert 100 g Teer aus einer schwer schmelzenden, mit Asbestpapier umwickelten Retorte über freiem Feuer, bis eine bestimmte Menge von Destillat übergegangen ist. Von dem in einem graduirten Cylinder aufgefangenen Destillat bestimmt man D., ebenso D. des Rückstandes (Peches) u. den Erweichungspunkt des Peches (LUNGE, Steinkohlenteer u. Ammoniak, III. Aufl., 259). Man hat so zu destillieren, daß ein mittelhartes Pech zurückbleibt, da dieses als Maßstab zur Beurteilung mit verwendet wird. — Resultate bei 3 Teeren:

	A	B	C
D ¹⁰ .	1,164	D ²⁰ . 1,197	D ³⁰ . 1,2424
Teerprüferanzeige bei 15°	36"	70"	∞
Flüchtige Stoffe neben mittelhartem Pech	43,5%	36,5%	23%.

(Z. angew. Ch. 1894. 449—54. Zürich. Techn.-Chem. Lab. d. Polytechn.) HEFELM.

A. Jaworowski, *Nachweis von Traubenzucker*. Die im Vorjahre angegebene Probe (94. I. 112) hat Vf. wie folgt modifiziert: 3 ccm Harn werden mit 0,3 g H₂O₂ u. 0,6 g geschmolzenen NaOH vers., die Mischung 1 Min. lang gekocht, unter einem Wasserstrahl abgekühlt und mit 4 Tropfen NH₃ vermischt. Es werden nun in das schief gehaltene Reagensglas tropfenweise 15—20 Tropfen verd. HCl gegossen, das Gläschen aufrecht gestellt und leise gerührt. An der Berührungsstelle der alkal. u. der sauren Schichten entsteht ein Ring. Bei Ggw. von wenig Zucker ist der Ring bräunlich, dunkler als die untere Harnschicht; von letzterer wird er durch eine farblose, hellhimbeerfarbene oder schmutzig-hellhimbeerfarbene Schicht getrennt. Charakteristisch ist der bräunliche Ring, der bei sehr geringen Mengen Zucker nach 1 Minute verschwindet, bei leisem Berühren des Reagensglases aber wieder erscheint. Nimmt man statt NH₃ Stärkekleister, so färbt sich die Mischung auf Säurezusatz dunkelblau. Obgleich normaler Harn dieselbe Rk. zeigt, glaubt Vf., daß die Rk. zur kolorimetrischen Zuckerbestimmung im Harn verwertbar ist. (Pharm. Z. f. Rußland 33. 487.)

HEFELMANN.

Andrew Scott, *Zentrifugalmethoden der Milchanalyse*. Von den zur schnellen Milchuntersuchung vorgeschlagenen, auf Zentrifugierung beruhenden Apparaten hält der Vf. die Lister-Babcockmaschine für die zweckmäßigste, weil sie am einfachsten ist und die sichersten Resultate giebt; die größten Abweichungen von den nach der ADAMS'schen Methode erhaltenen Resultaten betragen 0,13%. (J. Soc. Chem. Ind. 13. 710—11. Nottingham Section [23/5.*])

BODLÄNDER.

Technische Chemie.

F. Knapp, *Der feurige Fluß und die Silikate*. Gläser haben ein sehr starkes Lösungsvermögen für Salze, Basen, Säuren und Metalle, und die gel. Stoffe scheiden VL 2.

sich bei langsamem Erstarren krystallinisch aus, indem die Löslichkeit bei Temperaturerniedrigung abnimmt. Gewöhnliches Glas enthält 2—3% *Natriumsulfat*, das sich durch W. nicht ausziehen läßt. *Calciumphosphat* wird bis 20% vom Glase klar gel. u. scheidet sich nur beim Wiederanwärmen unter milchiger Trübung des Glases aus. Von *Kiesel säure* l. sich noch über 100% in einem schon an sich 50% SiO_2 enthaltenden Satz, und nur bei sehr hohem Gehalt an SiO_2 tritt bei langsamer Abkühlung teilweise Abscheidung von regelmäßigen, dem Tridymit ähnlichen Sechsecken ein. *Zinnoxid* giebt noch bei Beimengung von 20% zu einem Glassatz bei raschem Erkalten ein klares Glas, und nur bei langsamer Erstarrung scheiden sich kleine, langgestreckte Nadeln von SiO_2 ab. *Thonerde* löst sich reichlich im Glase, u. erst bei Beimengungen von 100% zu einem gewöhnlichen Glassatz findet Ausscheidung von Krystallen von Al_2O_3 statt; die M. enthielt 37,2% gel. und 23% krystallinisch ausgeschiedener Thonerde. Bei Zusatz von *Eisenoxyd* zu einem Satz findet nicht eher Ausscheidung statt, als bis die M. 41% Eisen enthält; die Krystalle, die sich dann aus der grauschwarzen, nicht mehr glasartigen M. ausscheiden, haben die Zus. Fe_2O_3 . *Mangan* scheidet sich nach sehr reichlichem Zusatz von Pyrolusit in Form braunroter Krystalle von Mn_2O_3 aus. *Chromaventurin* entsteht bei einem solchen Zusatz von Dichromat, daß der Gehalt an Cr_2O_3 3% beträgt; die scharfen, grasgrünen, makroskopisch erkennbaren Krystalle haben die Zus. Cr_2O_3 . Äußerst leicht löst sich *Kalk* im Glase. Es scheint, daß *freie Alkalien* im gel. Zustande im Glase enthalten sein können. Setzt man Schwefel zu einem alkalireichen Glase, so bleibt das Glas farblos, solange der Gehalt an SiO_2 höher ist als dem Verhältnis $2\text{SiO}_2 : 5\text{MO}$ entspricht; bei größerem Gehalt an Alkali, und zwar scharf von dieser Grenze an, wird das Glas braunrot, ebenso wie es durch *Kalium- oder Natriumpolysulfuret* gefärbt wird. *Gold* ist sehr schwer im Glase löslich. Bei schneller Abkühlung ist auch bei reichstem Gehalt an Gold der Glassatz völlig farblos durchsichtig und entwickelt die feurige Rubinfarbe erst beim Wiedererhitzen bis zum Erweichen, dem „Anlaufen“. Bei langsamer Abkühlung scheidet sich das Gold aus einer goldreichen M. mit schwarzer Farbe, aus goldarmer M. mit gelbroter Farbe aus. (Wird fortgesetzt.) (Naturw. Rundsch. 9. 413—16. 18/8.) BODLÄNDER.

F. Osmond, *Struktur des Stahles*. Nach der von ihm früher (94. I. 950) beschriebenen Methode hat Vf. einige Beobachtungen an verschiedenen Stahlsorten angestellt und teilt deren Resultate mit. (C. r. 119. 329—31. [30/7.]) SACHSSE.

J. E. Thompson, *Schwefel im basischen Bessemerprozeße*. Der Vf. hat die Resultate zahlreicher Beobachtungen in Kurven zusammengestellt, die namentlich Aufschluß geben über die Beziehungen zwischen dem Siliciumgehalte im Kupolofenmetall und dem Schwefelgehalt im Stahl, zwischen dem Prozentgehalt von Mangan im Kupolofenmetall u. der Schwefelmenge in demselben u. zwischen dem Mangan-gehalte des Kupolofenmetalles und der Schwefelmenge des Stahles. Unabhängig ist der S-Gehalt im Stahl vom Silicium im Kupolofenmetall, vom Phosphor in demselben, vom S im Koks, vom S im Flusmittel des Kupolofens oder Konverters und vom S des Gußbruches, der mit dem Roheisen vergichtet wird. Hauptsächlich hängt der S-Gehalt des Stahles von dem S-Gehalt des basischen Roheisens ab, und dieses sollte nie mehr als 0,06% S enthalten. Der Schwefel wird eliminiert, wenn genug Mangan im Kupolofenmetall enthalten ist, am besten 1,5—2,0%; die Eliminierung des S erfolgt gleichzeitig mit der Entfernung der letzten auszuscheidenden Spuren Phosphor. (Iron and Coal Trad. Rev. [9/2.]; Österr. Z. Berg-Hütt. 42. 382—84. 11/8.) BODL.

Ernest A. Smith, *Notiz über das Abtreiben von Wismut Silberlegierungen*. Es wurden die Verluste von Silber verglichen, die auftreten, wenn unter sonst gleichen Bedingungen Bleisilber- und Wismut Silberlegierungen abgetrieben wurden. Wurden auf 1 Teil Silber 10 Teile Blei oder Wismut angewendet, so war in beiden Fällen der

prozentische Silberverlust um so größer, je weniger Silber angewandt war. Beim Abtreiben mit Blei wurden von 25 g Silber 1,068 u. von 1 g Silber 1,225% verloren; beim Abtreiben mit Wismut betrugen die Verluste 2,434 resp. 2,630% des Silbers. Wurde gleichviel Silber mit wechselnden Mengen Blei, resp. Wismut abgetrieben, so stieg der prozentische Verlust mit der Menge des fremden Metalles. Auch hier war beim Abtreiben mit Wismut der Verlust am größten. Waren mit 1 Teil Silber vermischt:

	Teile Blei		Teile Wismut	
	1	35	1	35
so betrug der Verlust . . .	0,55	1,88	0,66	4,64% Silber.

Fast das gesamte verlorene Silber konnte in beiden Fällen aus den Kapellen wiedergewonnen werden. (J. Chem. Soc. London 65. 624—28. London, School of Mines.)
BODLÄNDER.

Joseph W. Richards, *Die technische Wertbestimmung von Blei-Zinn- und Blei-Antimonlegierungen*. Die Methode beruht auf einer einfachen Feststellung von D. der Legierung, die mit wachsendem Bleigehalt zunimmt. Der Vf. hat eine Wage konstruiert, an deren einen Arm ein in eine beigegebene Form gegossenes Stück der zu untersuchenden Legierung befestigt wird, während man auf dem anderen, längeren Arm ein Gewicht verschiebt, bis Gleichgewicht hergestellt ist. Der längere Arm trägt eine Teilung auf der Vorder- und auf der Rückseite; auf der einen Seite kann man direkt den Bleigehalt einer Bleizinnlegierung, auf der anderen den Antimongehalt eines Hartbleies auf halbe Prozente genau ablesen. (Lehigh Valley Section [3/5.]; J. Amer. Chem. Soc. 16. 541—43.)
BODLÄNDER.

Charles Fabre, *Anwendung ausgewählter Hefen*. Seit einiger Zeit wendet man in der Praxis bei der Weingärung ausgewählte Hefen an, indes hat man gefunden, daß man auf diese Weise die verschiedensten Resultate erhalten kann. Eine große Zahl von Weinbauern suchen so die Qualität des zu produzierenden Weines zu ändern, indem man zu glauben scheint, daß eine Hefe von edlem Weine, richtig angewandt, auch mit gewöhnlichem Most einen Wein erzeugen kann, der mit dem edlen Gewächse vergleichbar ist. Vf. hat im Großen und im Kleinen über diese Frage Versuche angestellt, die ergeben haben, daß ausgewählte Hefen edler Weine durchaus nicht mit demselben Erfolge auf einen beliebigen Most ausgesät werden können. Wenn auch der Geschmack des Weines teilweise von den Hefen abhängt, die bei seiner Gärung thätig gewesen sind, so doch zum größeren Teile von der Natur des Mostes, auf den die Hefen ausgesät werden. (C. r. 119. 373—75. [6/8.].)
SACHSSE.

W. Percy Wilkinson, *Der Zucker- und Säuregehalt der Moste von Viktoria und ihre Beziehungen zum Alkoholgehalt der Viktoriaweine* (vergl. S. 259). Die Viktoriamoste enthalten gegen 50% Zucker zu viel, um Weine von einem Alkoholgehalt zu geben, wie ihn die deutschen und französischen Weine im Durchschnitt haben. Vf. hält eine Reduktion des Zuckers u. eine Vermehrung des Säuregehaltes bei den australischen Weinen für nötig und glaubt, daß diese Änderungen durch die Kultur erreichbar sind. (Adelaide Meeting of the Australian Assoc. for the Advancement of Science. Sept. 1893; Sep. v. Vf.)
FROMM.

P. Petit, *Oxydation der Bierwürze*. Vf. bringt noch einige Nachträge zu seinen früheren (S. 131) Unterss. und wird nunmehr bestimmen, welches die Elemente des Mostes sind, die der Oxydation an der Luft fähig sind. (C. r. 119. 342—43. [30/7.].)
SACHSSE.

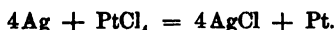
Tom Crossman, Die Analyse des Malzes. Gegenüber den Ausführungen von MILLER (S. 116) hebt der Vf. die Vorzüge der in den englischen Brauereien üblichen Untersuchungswesen hervor. Die Menge des Extraktes giebt keinen so guten Aufschluss als eine Prüfung der Beschaffenheit desselben. Auch die diastatische Kraft zu kennen, hat geringe Bedeutung, wenn man nicht die Menge der freien Maltose, Maltodextrine des freien Dextrins und der unveränderten Stärke kennt. Sind mehr als 17% Zucker in einem Malz enthalten, so gilt dies als Zeichen, daß das Malz auf den Tennen zu schnell gewachsen ist. Auch die Menge des *unkoagulierbaren Eiweiß* zu kennen, ist von Bedeutung, und es scheint, daß dasselbe zum Zucker in konstantem Verhältnis 1:6,3 steht. Sehr wichtig ist die Bestimmung der freien Maltose u. der Maltodextrine, da hiernach der Brauer die Behandlung der Maische, namentlich den Grad der Erhitzung derselben, zur Erlangung eines Biers von bestimmten Eigenschaften bestimmen kann. Die Bestimmung der *unveränderten Stärke* ist gleichfalls von Wichtigkeit zur Beurteilung des Malzes, da sie erkennen läßt, ob die Gerste gut war, u. ob der Malzprozeß richtig geleitet worden ist. Ist viel Stärke unverändert geblieben, so werden die Biere nicht so klar. Man bestimmt zunächst den Extrakt durch Einmaischen von 50 g gestoßenem Malz mit 400 ccm W. bei 68° C., einstündige Erwärmung auf 65–66° C., Abkühlen auf 15,5° C., Auffüllen auf 515 ccm u. Bestimmung von D. Die Würze wird darauf 1 Stde. kräftig gekocht, auf 65° C. abgekühlt, 50 ccm eines Extraktes von 50 g Malz in 500 ccm k. W. werden zugefügt. Man läßt 1 Stde. bei 65–66° stehen, kühlt auf 15,5° ab, füllt auf 515 ccm auf, wovon 15 ccm für das Unlösliche gerechnet sind, bestimmt D. und daraus den Gehalt an gel. Substanz u. aus der Differenz gegen die Extraktbestimmung den Gehalt an unveränderter Stärke. (J. Amer. Chem. Soc. 16. 559–65. Albion Brewery, Oldham, England.)

BODLÄNDER.

W. N. Ogloblin, Das Bleichen auf Baumwolle fixierter Pigmente. Vf. läßt gefärbte Zeuge am Lichte bleichen, indem er die Proben auf einem Blatt Papier befestigt und dieses am Fenster anbringt, um der Einwirkung der Luft gleichfalls Rechnung zu tragen. Proben derselben Zeuge bewahrt er dieselbe Zeit im Dunkeln auf. Durch diese Vers. kommt Vf. zu folgenden Schlüssen. Am widerstandsfähigsten zeigen sich Mineralfarbstoffe, die durch Albumin auf der Wollfaser fixiert sind, als Ultramarin, Berlinerblau, Bleichromat. MnO₂ ändert hingegen seine Farbe u. wird rötlich. Von den künstlichen Farbstoffen zeichnet sich die Anthracengruppe durch große Widerstandsfähigkeit aus, hierher gehören Alizarinblau, -rot, -braun, -violett, -grau. Fast ebenso resistenzfähig ist Anilinschwarz, welches sich nach 1 Jahre fast gar nicht verändert, oder nur schwach gelblich wird. Die Rosanilinfarbstoffe hingegen zeigen große Empfindlichkeit gegen die Wirkung der Sonnenstrahlen; so ändern Fuchsin, Viktoriablau, Methylviolett ihre Farbe schon nach dreitägiger Bestrahlung und verlieren sie nach 200 Tagen vollständig. Die Farbstoffe aus der Phthaleinreihe zeigen kein charakteristisches Verhalten gegen Lichtstrahlen. Erythrorosin verliert seine Farbe nach 1 Jahre vollständig, während Coerulein nur heller wird. Azofarbstoffe ändern sich erst nach einjährigem Exponieren, wenn sie direkt auf dem Zeuge dargestellt werden, verhalten sich aber ganz anders, wenn sie als solche — meist als lösliche Sulfonatonsalze — auf dem Zeuge fixiert werden; sie bleichen dann viel schneller. Ponceau ändert sich schon nach 14 Tagen bedeutend, Mikadobronze aus Paranitrotoluolsulfosäure hingegen verhält fast sich wie ein Mineralfarbstoff. Die Farbstoffe der Diphenylamingruppe nehmen in ihrem Verhalten gegen Bestrahlung etwa die Mitte ein zwischen Anthracenfarbstoffen einerseits und Rosanilinfarbstoffen andererseits. Die Lichtempfindlichkeit von Pflanzenfarbstoffen hängt von der Art des Fixierens ab; war sie rationell, so kommen sie nach den Mineralfarbstoffen und den Anthracenfarben. (J. Russ. phys.-chem. Ges. 26. 107. 1894.)

NAUEK.

R. Ed. Liesegang, Platintonung. Bei der Platintonung wird alles Silber des Bildes durch Platin nach der Gleichung ersetzt:



Da 194,4 Tle. Pt nicht die Deckkraft von 432 Tln. Silber besitzen, so wird das Bild durch die Platintonung abgeschwächt. Man muß deshalb eine sehr kräftige Kopie verwenden; um eine minder kräftige zu verstärken, bringt man sie in ein Bad, in welchem sich naszierendes Silber (vgl. 94. I. 1074) befindet, das sich auf der Kopie dort abscheidet, wo Silber vorhanden ist, und somit das Bild so verstärkt, daß es die Abschwächung bei der nachfolgenden Platintonung verträgt. (Phot. Arch. 35. 241—42. 1/8.)

BODLÄNDER.

N. Gréhant, Kann die Anwendung des Auerbrenners eine Vergiftung bewirken? Vf. hat kürzlich (S. 396) nachgewiesen, daß unter den Verbrennungsprodukten des Auerbrenners geringe Mengen von Kohlenoxyd vorkommen. Er hat nun durch Vers. an einem Hunde, der sieben Stunden lang in einem Zimmer atmen mußte, in welchem ein Auerbrenner brannte, nachgewiesen, daß sich Spuren einer anfangenden Vergiftung nicht nachweisen ließen. Die Anwendung eines Auerbrenners kann also keine Vergiftung bewirken. (C. r. 119. 349—50. [30/7.*])

SACHSSE.

R. B. Tatlock, Heizkraft des Rauches. Vielfach wird die Heizkraft des Rauches überschätzt; es wird hierbei vergessen, daß die Prodd. der trockenen Dest. der Steinkohle, die allein den Rauch hervorrufen, höchstens 15% der Heizkraft der Kohle liefern. Eine Unters. der Rauchgase einer sehr stark rufenden Kohle ergab, daß kein Kohlenoxyd im Rauch enthalten ist, daß also keine Wärmeverluste aus dieser Quelle kommen, u. daß die im Ruß enthaltene feste Kohle nur einen Wärmeverlust von 0,74% bedingte. (Chem. News 70. 51. 3/8.)

BODLÄNDER.

Walter D. Field, Pyroxylin, seine Fabrikation und Anwendungen. Teil III. (Forts. von 94. I. 502.) Der Vf. bespricht die Lösungsmittel für Pyroxylin. (Worlds Congress of Chemists 1893; J. Amer. Chem. Soc. 16. 543—49.)

BODLÄNDER.

Charles S. Bush, Degras. Als Degras wird in Amerika nicht das Abfallprod. der Sämischerberei bezeichnet, sondern das Wollfett. Über letzteres macht der Vf. einige Angaben, die nichts Neues bringen; von der Verwendung des Wollfettes zur Darstellung des Lanolins hat der Vf. noch keine Kenntnis. (Rhode Island Section [25/1.*]; J. Amer. Chem. Soc. 16. 535—37.)

BODLÄNDER.

C. D. Moffat, Die Darstellung überfetteter Seifen. Wenn man die überfetteten Seifen analysiert, so stellen sich verschiedene Differenzen heraus. Diese beruhen weniger auf der Verwendung von Fetten u. Alkali verschiedener Qualität, als vielmehr auf dem Verhältnis, in dem Fett u. Alkali bei der Darst. angewendet worden sind. Für die Präparation der überfetteten Seifen ist es durchaus erforderlich festzustellen, welches Sättigungsvermögen für Kali das Fett besitzt, um eine neutrale Seife zu erhalten. Wenn z. B. ein kaustisches Kali 81,7% KHO enthält, u. 100 Tle. Fett 23,99 Tle. dieses Kaliumhydrats bedürfen, um eine neutrale Seife zu bilden, wenn man ferner 5% des Fettes in der überfetteten Seife unverseift lassen will, so muß man nur 22,79 Tle. obigen Kalihydrates nehmen. (Pharm. J. Transact. 54. Nr. 1256. 41. 21/7.)

PROSKAUER.

Patente.

J. H. K. Behnke und die Chemische Fabrik vorm. Hell & Sthamer A.-G., Billwärder a. d. Bille, *Apparat zur Gewinnung reiner Kohlensäure aus Feuerungs- und Ofengasen.* Zur Aufnahme der Kohlensäure aus den Feuerungsgasen und zur

Abgabe derselben beim Erhitzen dient eine Lösung von Natriumcarbonat. Dieses an sich bekannte Verf. wird in wirksamer Weise dadurch ausgeführt, daß die Absorption der Kohlensäure in einem Turm vorgenommen wird, der mit horizontalen, unter einander angeordneten Siebplatten ausgerüstet ist, auf denen die Lauge in bestimmter Höhe durch die entgegenströmenden Gase gehalten wird. In der untersten Kammer des Turmes treffen somit Lauge und Gase unter dem höchsten Druck zusammen, der in den nach oben zu gelegenen Kammern stufenweise abnimmt. In einem zweiten, ähnlich eingerichteten Turm wird die Abgabe der Kohlensäure durch Erhitzen der erhaltenen Dicarbonatlauge bewirkt, wobei die ausgetriebene Kohlensäure und der gebildete Wasserdampf unter gleichen Bedingungen wie die Feuergase im ersten Turm emporsteigen. Nach Abscheidung des W. in einem Kondensator wird die übrig bleibende Kohlensäure der weiteren Verwendung oder einem Aufnahmebehälter zugeführt. (Patentbl. 15. 656. DRP. 76 130. 29. 7. 92.)

Th. Mayer, Feuerbach bei Stuttgart, *Darstellung von Antimonfluorüralkalisulfatdoppelsalzen*. Die Antimonfluorüralkalisulfatdoppelsalze der allgemeinen Formel $2\text{NaF} \cdot \text{M}_2\text{SO}_4$ werden erhalten, wenn man Alkalisulfat auf mindestens die doppelte molekulare Menge von Antimonfluorür bei Ggw. von Säure, am besten Salzsäure, einwirken läßt. Auf diese Weise entstehen das Kalium-, Ammonium- und Natriumsulfatdoppelantimonfluorür, von denen die beiden ersten gut krystallisieren. Die Salze enthalten etwa 13% Antimonoxyd mehr, als die bisher bekannten; sie sind beständig, leicht löslich und milde beim medizinischen Gebrauch. (Patentbl. 15. 656. DRP. 76 168. 24. 9. 92.)

F. M. Lyte und C. H. M. Lyte, London, *Aufarbeitung von Chlorcalcium- und Chlormagnesiumlauge*. Die Chlorcalcium- und Chlormagnesiumlauge (z. B. aus dem Ammoniaksoßaprozess) werden, vorzugsweise in warmem Zustande, mit Bleinitrat in unl. Bleichlorid und eine Lösung von Calcium-, bezw. Magnesiumnitrat umgesetzt. Nachdem aus letzterer das noch in Lösung gebliebene Bleichlorid als Oxychlorid (durch Zusatz von Kalk) oder als Bleisulfid (z. B. durch Zusatz von Schwefelcalcium) entfernt worden ist, wird dieselbe zur Trockene eingedampft und auf schwache Rotglut erhitzt, um einerseits einen Rückstand von Calcium-, bezw. Magnesiumoxyd, der für die Gewinnung neuer Mengen von zu verarbeitender Lauge aus dem Abwässern des Ammoniaksoßaprozesses dienen kann, und andererseits aus dem entweichenden Dämpfen verd. Salpetersäure zu gewinnen. Mittels dieser wird aus zinkfreiem, aber beliebig silberhaltigem Blei nach dessen Umwandlung in Oxyd das für den obigen Prozeß benötigte Bleinitrat hergestellt, aus welchem event. das Silber durch Bleischwamm metallisch ausgefällt wird, um so aus dem späterhin gewonnenen Bleichlorid durch elektrolytische Zers. desselben im geschmolzenen Zustande reines metallisches Blei neben Chlor zu erhalten. (Patentbl. 15. 649. DRP. 75 781. 2. 12. 91.)

P. A. Moreau, Meung s. Loire, *Harzen behälterfester Steine*. Das Härten der kalkhaltigen Steine geschieht mittels einer Lsg. von Zinksulfat in der Weise, daß die zu hartenden Steine zunächst der Einw. einer Zinksulfatlsg., alsdann von h. W. damit das Vordringen der Hartflüssigkeit nach dem Inneren nicht durch eine Härtung der Oberflächenteile gehindert werde, und nach dem hierauf erfolgten Trocknen wiederum der Einw. von Zinksulfatlsg. ausgesetzt werden. Für besonders große Steine nimmt man vor der Behandlung mit h. W. erst eine solche mit k. W. vor. (Patentbl. 15. 678. DRP. 76 088. 11. 12. 92.)

A. Coehn, Berlin, *Elektrolytische Auslösung von Sauerstoff und Halogenen*. Bei der elektrolytischen Darst. von Sauerstoff und den Halogenen ist die an der Kathode geleistete Zersetzungsbet. für den Endzweck ohne Wert. Man macht nun diese Arbeit nutzbar, indem man die mit Wasserstoff beladene Elektrode, z. B. die negative Platte eines Akkumulators, zum Aufbau eines Elementes benutzt, das zur elektrolytischen Erzeugung von Sauerstoff etc. dient. Die hierbei gebrauchte, Wasserstoff oxydierende Kathode wird wieder in eben beschriebener Weise benutzt etc. (Patentbl. 15. 677. DRP. 76 088. 11. 12. 92.)

Aktengesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin, *Darstellung einer β , β' -Diaminodiphenylaminverbindung*. Nach dem Verfahren des Hauptpatentes läßt sich aus

der durch Sulfurieren des β_1 - β_2 -Dioxynaphtalins mit konzentrierter Schwefelsäure auf dem Wasserbad erhältlichen Disulfosäure beim Erhitzen mit der dreifachen Menge 23%ig. Ammoniak auf 180—220° eine β_1 - β_2 -Amidonaphtoldisulfosäure darstellen. Die Säure liefert mit Tetrazodiphenyl einen roten Farbstoff; sie ist selbst in heissem Wasser schwer löslich; ihre Alkalisalze lösen sich leicht mit blaugrüner Fluoreszenz; mit salpetriger Säure entsteht eine schwer lösliche braunrote, Diazoverbindung. (Patentbl. 15. 536. DRP. 75 142. 20/8. 93. — II. Zus.-Pat. zu 62 964. 21/12. 90. — C. 93. I. 285. u. I. Zus.-Pat. zu 63 956 vgl. C. 93. I. 285.)

A. Ashworth, Bury, England, u. **E. Sandoz**, Basel, *Darstellung brauner beizenfärbender Farbstoffe aus o-Nitrosonaphtolen*. Braune, auf Chrombeizen wasch-, walk- und lichtecht sich fixierende Farbstoffe werden erhalten, wenn Gallussäure oder Tannin mit α -Nitroso- β_1 -naphtol und β_1 -Nitroso- α_1 -naphtol in molekularen Verhältnissen unter Anwendung von konz. Schwefelsäure kondensiert werden. Die Rk. beginnt schon bei gewöhnlicher Temperatur, wird aber zweckmäßig durch Erwärmen zu Ende geführt. Der Ersatz der Gallussäure durch Tannin bei der Farbstoffbildung äußert sich im Prod. nur in dem Grade der Löslichkeit und der Farbkraft: die Derivate des Tannins sind etwas leichter löslich und zugleich etwas farbärmer. Am wertvollsten sind die Chromlacke dieser Farbstoffe, sei es auf Baumwolle oder Wolle. Die Derivate des α , β_1 -Nitrosonaphtols färben ein gelbstichigeres Braun als diejenigen des β_1 , α_1 -Nitrosonaphtols. Die mit letzterem erzielbaren Nüancen nähern sich sehr denjenigen des Alizarinbrauns und übertreffen letztere außer in bezug auf Walkechtheit auch namentlich darin, daß sie sich mit Leichtigkeit bis zu einem satten Braunschwarz steigern lassen. (Patentbl. 15. 609. DRP. 75 633. 18/7. 93.)

A. Ashworth, Bury, England, u. **E. Sandoz**, Basel, *Darstellung brauner beizenfärbender Farbstoffe aus α , β_1 -Amidonaphtol*. Beim Ersatz der Nitrosonaphtole durch das α_1 -Amido- β_1 -naphtol in dem Verf. des Patents No. 75 633 (vgl. vorstehend) erhält man ebenfalls beizenfärbende Farbstoffe, welche sich auf Chrombeizen in wasch-, walk- und lichtechten rotbraunen Nüancen fixieren. Bei Anwendung molekularer Verhältnisse und geeigneter Temperatursteigerung (1 Stunde auf 60—70°, 3 Stunden auf 85—90°) verläuft die Rk. nahezu quantitativ und ohne nachweisbare Bildung von Rufigallussäure als Nebenprodukt. (Patentbl. 15. 609. DRP. 75 634. 18/7. 93.)

Badische Anilin- u. Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Darstellung von Disazofarbstoffen aus α_1 -Amido- α_2 -naphtol- β_2 -sulfosäure*. Von den Sulfosäuren des α_1 -Amido- α_2 -naphtols hat sich die nach den Angaben der Patentechn. Nr. 73 276 aus α_1 -Naphthylamin- α_2 - β_2 -disulfosäure darstellbare α_1 -Amido- α_2 -naphtol- β_2 -sulfosäure als besonders wertvolle Komponente zur Herstellung von Disazofarbstoffen erwiesen. Die mittels der Tetrazoverbindungen des Diamidocarbazols, Diamidodiphenylketoxims, Tolidins und analoger Diphenylbasen in alkal. Lsg. dargestellten Disazofarbstoffe zeichnen sich durch große Intensität, Wasch- und Lichtechtheit und gute Säurebeständigkeit aus; die Farbstoffe erzeugen auf der Faser violettblaue bis blaue Nüancen und lassen sich nach dem Ausfärben weiter diazotieren und kombinieren, wobei braun- bis violett-schwarze Töne erzeugt werden. (Patentbl. 15. 563. DRP. 75 327. 17/1. 93.)

Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Darstellung von Disazofarbstoffen aus β_1 -Amido- α_2 -naphtol- β_2 -sulfosäure*. Es hat sich gezeigt, daß das β_1 - α_2 -Amidonaphtol in Form reiner β_2 -Sulfosäure ein ausgezeichnetes Ausgangsmaterial zur Darstellung substantiver Farbstoffe bildet, welche sich in ihren Eigenschaften von den nach Obigem dargestellten wesentlich und zum Teil sehr vorteilhaft unterscheiden. Die genannte β_1 -Amido- α_2 -naphtol- β_2 -sulfosäure läßt sich, ohne daß eine Benzoylierung erforderlich wäre, in alk. Lsg. zu je 2 Molekülen mit je 1 Molekül der Tetrazoverbindungen des Diamidocarbazols, Diamidodiphenylketoxims, Tolidins und analoger Diphenylbasen zu Farbstoffen von schön violettroten bis blauen Nüancen vereinigen, welche sowohl durch diese Nüancen selbst, als auch durch eine ungewöhnliche Farbintensität und vortreffliche Wasch- und Lichtechtheit von hervorragendem Wert sind und überdies vollkommene Säurebeständigkeit zeigen. Auch die mit Hilfe des Acetp-phenylendiamins darstellbaren Azofarbstoffe des Typus $C_6H_4 \begin{smallmatrix} N-N-R \\ | \\ NH_2 \end{smallmatrix}$ lassen sich mit der genannten Amidonaphtolmonosulfosäure zu wertvollen substantiven Farbstoffen vereinigen. (Patentbl. 15. 589. DRP. 75 469. 10/1. 93.)

Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh., Überführung von dialkylierten Rhodaminen in höher alkylierte Farbstoffe. Ersetzt man in dem Verf. des Hauptpatentes die dort verwendeten Dialkylrhodamine durch die entsprechenden Homologen (Monomethyl-, bezw. -äthyl-o-amido-p-kresolphtaleine, so entstehen Farbstoffe, welche denen des Hauptpatentes in ihren Eigenschaften und ihrem Färbvermögen außerordentlich ähnlich sind. (Patentbl. 15. 590. DRP. 75 528. 28/7. 92. — Zus.-Pat. zu 73 573. 24/5. 92. — Vgl. C. 94. I. 1133.)

Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh., Darstellung blauer Disazofarbstoffe aus α, α' -Naphtylendiamin. Wie sich nach den Angaben der Patentschrift Nr. 39 954 mittels der Tetrazoverb. des α, α' -Naphtylendiamins wertvolle Disazofarbstoffe darstellen lassen, können aus dem genannten Naphtylendiamin Disazofarbstoffe umgekehrt auch in der Weise erhalten werden, daß man 2 Mol. der Diazoverb. einer primären aromatischen Base oder deren Sulfosäuren oder verschiedener Diazoverb. auf dasselbe einwirken läßt. Man erhält so Farbstoffe, welche auf Wolle blaue bis schwarze Töne von hervorragender Walkechtheit geben. Zur Herstellung dieser Körper kombiniert man zunächst bei Gegenwart von Salzsäure oder Essigsäure 1 Mol. einer Diazoverb. mit einem Mol. des α, α' -Naphtylendiamins und vereinigt hierauf das entsprechende Zwischenprod. (den Monoazofarbstoff des Naphtylendiamins) mit einem zweiten Mol. einer Diazoverb. in alk. Lsg. (Patentbl. 15. 610. DRP. 75 743. 3/6. 93.)

Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh., Darstellung einer Sulfosäure des am Azinstickstoff alkylierten Indulins $C_{22}H_{17}N_4$. Die in Wasser schwer lösliche Metamonosulfosäure des Indulins $C_{22}H_{17}N_4$ entsteht, wenn man in dem durch Patent Nr. 66 361 geschützten Verfahren das Indulin $C_{22}H_{17}N_4$ oder dessen Chlorhydrat durch das Indulin $C_{22}H_{17}N_4$ oder dessen Chlorhydrat ersetzt. (Patentbl. 15. 659. DRP. 75 929. 28/6. 92. — III. Zus.-Pat. zu 66 361. 12/3. 92. — Vgl. C. 93. I. 1054 u. II. Zus.-Pat. zu 71 666.)

Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh., Darstellung von gelben Farbstoffen der Akridinreihe. Das Verf. des Hauptpatents wird dahin abgeändert, daß an Stelle des nach MEYER und OPPELT dargestellten rohen oder mit A. ausgekochten Einwirkungsprod. von Ammoniak auf Fluorescein das durch Krystallisation aus salzsaurem Alkohol gereinigte salzsaure Salz der Verb. $C_{20}H_{14}N_4O_2$ mit A. und Mineralsäure, bezw. mit Halogenalkyl esterifiziert wird. Der so erhaltene Farbstoff färbt ein reineres, mehr dem Auramin ähnliches Gelb. Rotatichigere, bezw. goldgelbe Farbstoffe können aus dem wie angegeben gereinigten salzsauren Salze erhalten werden, wenn die Einw. von A. und Mineralsäure, bezw. von Halogenalkyl anstatt lediglich bis zur erfolgten Esterifizierung so lange fortgesetzt, bezw. gesteigert wird, bis der gewünschte Farbenton erreichbar ist. (Patentbl. 15. 659. DRP. 75 933. 24/11. 93. — Zus.-Pat. zu 73 334. 20/5. 93. — Vgl. C. 94. I. 1132.)

L. Cassella & Co., Frankfurt a. M., Darstellung von α, β -Amidonaphtolsulfosäure. Das α, β -Amidonaphtol des Patentes Nr. 69 458 läßt sich durch Behandeln mit konz. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur in eine in Wasser wl. Monosulfosäure überführen, welche sich mit Diazoverb. zu wertvollen Azofarbstoffen vereinigt. Die so dargestellten Azofarbstoffe lassen sich jedoch nicht diazotieren, während die Säure selbst mit salpetriger Säure eine gelbe, ziemlich schwer lösliche Diazoverb. liefert. Ihre Alkalisalze lösen sich in Wasser leicht mit blauer Fluoreszenz. (Patentbl. 15. 536. DRP. 75 066. 27/6. 91.)

L. Cassella & Co., Frankfurt a. M., Darstellung der α, α' -Dioxy-naphtalin- β, β' -disulfosäure. Nach den Angaben der Patentschrift Nr. 67 062 erhält man durch Erhitzen der α, α' -Diamidonaphtalin- β, β' -disulfosäure mit Mineralsäuren die α, α' -Amidonaphtol- β, β' -disulfosäure. Steigert man diese Einwirkung, indem man die Diamidosäure mit Mineralsäuren unter Druck etwa 10 Stunden auf 150–160° erhitzt, so läßt sich auf diese Weise die als „Chromotropsäure“ bekannte α, α' -Dioxy-naphtalin- β, β' -disulfosäure darstellen. (Patentbl. 15. 536. DRP. 75 153. 28/10. 92.)

Aufnahme Inseraten-Annahme
bei Rudolf Mosse
Annoncen-Expedition
für sämtliche Zeitungen
Deutschlands u. d. Auslandes.

Hamburg, Berlin, Breslau, Chemnitz, Köln a. Rh., Dresden, Frankfurt a. M., Leipzig, Magdeburg, Mannheim, München, Nürnberg, Prag, Stuttgart, Wien, Zürich, London.

Anzeigen.

Insertions-Gebühren
für die
60 mm breite Petitzeile
20 Pfennige.

Jute-Sackband,

4fach bis 6fach à 60 Pf. per Kilogr., 8fach
bis 11fach à 65 Pf. per Kilogr.

Sackcordel,

gute, starke Qualität à 75 Pf. per Kilogr.

Plombenschnur

zum Zubinden der Säcke, welche plombiert werden sollen, à 100 Pf. per Kilogr.

Näh-Bindfaden

zum Zunähen der Säcke à 110 Pf. per
Kilogr. liefern als Spezialität [138]

Brüder Holtschmidt,
Braunschweig. 67.

VON PONCET, GLASHÜTTEN WERKE,

Berlin S.O., Köpnickerstrasse 54.



Fabrik und Lager
aller

**Gefässe und
Gerätschaften**
für chem. pharmac.
Zwecke,

desgl. **Schau- und
Verpackungsgefässe**

für Chemikalien, Drogen,
Parfumerie etc.

Neu!

Neu Filtrirtrichter mit Innenrippen,
sehr praktisch. [99]

Preisverzeichnisse gratis und franko.

Japanlackfarbe,

peinture brillante du Japon,
schützt Holz und Metalle gegen atmo-
sphärische Einflüsse besser als Ölanstrich
oder Lacküberzug. [113]

Societät Molijn & Co., Rotterdam.

Verlag von **Leopold Voß** in Hamburg.

Das deutsche Drama

in den

**litterarischen Bewegungen
der Gegenwart.**

Vorlesungen, gehalten an der Universität Bonn
von

Berthold Lihmann,

Professor der neueren deutschen Literaturgeschichte.

Zweite Auflage.

1894. Preis brosch. M. 4.—; geb. M. 5.—.

Schiller

in seinem Verhältnis zur

Freundschaft und Liebe

sowie in seinem inneren Verhältnis zu

Goethe.

Von

Gustav Portig.

Preis brosch. M. 16.—; geb. M. 18.—.

Platinschmelze und Platinaffinerie

der Tentelew'schen chemischen Fabrik bei St. Petersburg. [140]

Chemisch reines Platin in Barren, Blech, Draht (hart oder weich), Tiegel, Schalen,
Konzentrationsgefässe für Schwefelsäure und sonstige Geräte, auch nach Zeichnung.
Platinbruch wird in Zahlung genommen. — Adresse:

Tentelew'sche chemische Fabrik, St. Petersburg.

Eine Fabrik, welche als Nebenprodukt aus Rüdersdorfer Kalksteinen

gebrannten Kalk

täglich 50 bis 60 Centner gewinnt, sucht für die Herbst- und
Winterzeit Absatz hierin. — Offerten erbeten unter J. J. 6609 an
Rudolf Mosse, Berlin S. W.

NB. Die Fabrik zahlt gern demjenigen eine

anständige Prämie,

der ihr durch Nachweis zu laufendem Absatz verhilft.

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg, Hohe Bleichen 34.

Soeben erschienen:

Repetitorium der Chemie.

Mit besonderer Berücksichtigung

der für die Medizin wichtigen Verbindungen

sowie des

„**Arzneibuches für das Deutsche Reich**“

namentlich zum Gebrauche

für Mediziner und Pharmazeuten

bearbeitet von

Dr. Carl Arnold,

Professor der Chemie an der königlichen Tierärztlichen Hochschule zu Hannover.

Sechste verbesserte und ergänzte Auflage.

Preis gebunden M 6.—.

Erste Auflage 1885. — Sechste Auflage 1894.

Das Repetitorium ist für Studierende der Medizin zur Vorbereitung auf die naturwissenschaftliche Prüfung bestimmt. Durch größeren Druck ist das für diese Prüfung besonders Wichtige hervorgehoben, während der übrige Text alles sonst zum Verständnis und zur Erkenntnis Nötige enthält, so daß das Werk zugleich als Leitfaden neben dem Kolleg, und infolge seiner übersichtlichen Anordnung und durch das sehr ausführlich bearbeitete Register auch als Nachschlagebuch in der Praxis dienen kann; dementsprechend sind fast alle physiologisch und theoretisch wichtigen Verbindungen auf Grund der neuesten Forschungen in möglichster Kürze abgehandelt. **Das Register führt über 5000 Artikel auf!**

Bei Berücksichtigung des klein Gedruckten hat sich das Werk auch als Repetitorium und Hilfsbuch beim Studium und in der Praxis des Pharmazeuten und Chemikers zweckdienlich erwiesen.

„Einfach und klar verständlich ist jeder Satz des Buchs“ — „es erfüllt nach jeder Richtung seinen Zweck“ — „es verdient ausschließlich und nachdrücklich empfohlen zu werden“; so und ähnlich lauten in seltener Übereinstimmung die durchweg anerkennenden Besprechungen.

Digitized by Google

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie.

Redaktion: Professor Dr. Rudolf Arendt
in Leipzig-Gohlis, Sidonienstrasse 7, I.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Dr. G. BODLÄNDER in Clausthal i/H. — Dr. E. FROMM in Freiburg i. B. — Dr. HEFELMANN in Dresden. — Prof. Dr. JANECK in Agram. — Dr. RICH. JOS. MEYER in Berlin. — Dr. F. MUHLERT in Prag. — Prof. Dr. W. NERNST in Göttingen. — Prof. Dr. F. NIES in Hohenheim. — Dr. B. PROSKAUER in Berlin. — Prof. Dr. R. SACHSSE in Leipzig. — Dr. A. SAUER in Heidelberg. — Dr. V. WACHTER in Nördlingen. — Dr. A. WIETOL in St. Petersburg.

Verlag von LEOPOLD VOSS in HAMBURG, Hohe Bleichen 34.

LXV. Jahrgang (IV. Folge. VI. Jahrgang) Band II.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände.

Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben. Preis des Bandes 30 Mark.

Inhalt: Anorganische Chemie. Em. Schöne, Über das atmosphärische Ozon 545. — Lord Rayleigh u. W. Ramsay, Ein vielleicht in der Atmosphäre enthaltenes neues gasförmiges Element 545. — James Dewar, Das neue Element 545. — J. A. Wanklyn, Neue Ermittlungen in Betreff des Atomgewichtes des Kohlenstoffes 546. — Istrati, Über die Steinsalzlager etc. in Rumänien 546. — J. Gaedicke, Der Einfluß der Gelatine auf die doppelte Zersetzung der Salze 546. — F. Emich, Über die Einwirkung des Stickoxydes etc. 546. — S. P. L. Sörensen, Kritische Präparatenstudien 547. — O. Prelinger, Die Stickstoffverb. des Mangans 548. — M. Fileti, Über das Molekulargewicht des Quecksilberchlorürs 548. — Robert H. Bradbury, Reaktion zwischen Molybdänsäure und einfach- und zweifach-chromsaurem Kalium 548. — Edgar F. Smith und Owen L. Shinn, Einwirkung von Molybdändioxyd auf Silbersalze 549. — Hugo Schiff, Phosphorpentachlorid etc. 549. — Edgar F. Smith und Jos. G. Hibbs, Einwirkung von Salzsäuregas auf vanadinsaures Natron 549.

Organische Chemie. V. Gasselin, Einwirkung von Borfluorid auf einige anorganische Verbb. 549. — Ad. Lieben, Konstitution der fetten Säuren etc. 549. — A. Peratoner, Epiäthylin 549. — Gustav Johann, Über die aus der Einwirkung von Blausäure auf ungesättigte Aldehyde hervorgehenden Verbb. 551. — A. F. Holleman, Beobachtungen über Oxalendiamidoxim 551. — C. Broche, Über Tribromacetonitril etc. 552. — Giacomo Bertoni, Furfurylnitril etc. 552. — R. von Rothenburg, Pyrazolon etc. 553. — C. A. Lobry de Bruyn, Vergleichende Studie der drei Dinitrobenzole 553. — C. A. Lobry de Bruyn und F. H. van Leent, Über das symmetrische Trinitrobenzol etc. 554. — L. Lederer, Eine neue Synthese von Phenolalkoholen 555. — Hugo Schiff, Indirekte Analyse 555. — A. Peratoner u. R. Leone, Synthese der Comensäure etc. 555. — R. von Rothenburg, Über Phenylisoxazoloniimid 556. — Jos. Pokorný, Fabrikation von o-Nitranilin, $C_6H_4.NH_2(1).NO_2(2)$ 556. — Br. Lachowicz, Zur Einwirkung der Anilinbasen auf Benzol 556. — S. Hoogewerff u. W. A. van Dorp, Über substituierte Isoimide der Phtalsäure 556. — A. Claus, Über die beiden isomeren Formen des Diazobenzolkaliumsulfits 557. — Vittorio Vincenzi, Hydrochinolin 557. — Ad. Claus und H. Howitz, Über β -Bromchinolin etc. 557. — A. Wunsch, Benzoylchinin 558.

Gärungschemie und Bakteriologie. J. Effront, Die Bildung der Bernsteinsäure etc. bei der alkoholischen Gärung 558; Anpassung von Fermenten an Antiseptica 558. — Alfred Jörgensen, Hansen's System der reinen Hefekultur 559. — E. Duclaux, Methoden zur

Prüfung des Trinkwassers 559. — E. Leclainche, Über eine neue Septikämie bei den Ringeltauben 560.

Physiologische Chemie. N. Berestnew, Fermentative Eigenschaften des Blutes etc. 560. — M. Arthus u. A. Huber, Darstellung von Oxyhämoglobinkristallen 560. — Fr. Schenk, Der Zuckergehalt des Blutes nach Blutentziehung 561. — N. P. Schierbeck, Auftreten von Kohlensäure im Magen 561. — P. A. Levene, Die zuckerbildende Funktion des N. vagus 562.

Pharmazeutische Chemie. E. Buroker, Beständigkeit von Sublimatlösungen 562. — Edward Divers, Fabrikation von Kalomel in Japan 562. — O. Schweissinger, Verhalten von Jodoform zu Calomel 562. — A. Petit u. M. Polonowsky, Zur Kenntnis etc. der glycerinphosphorsäuren Salze 563. — Julius Thilo, Zur Chloroformfrage 563. — P. Cesaris, Kadmiumsaliocylat 564. — Neue Arzneimittel 564. — L. Wenghöffer, Über die Reinigung des Guajakols durch starke Abkühlung 565. — Arthur Heffter, Pellote 565.

Mineralogische und geologische Chemie. A. S. Eakle, Über Allanitkristalle etc. 566. — S. L. Penfield, Über Argyrodit etc. 566. — H. W. Turner, Notizen über die californischen Golderze 567. — A. H. Phillips, Eine neue Analyse des Pele-Haars etc. 568. — Paul Jannasch u. James Locke, Über einen fluorfreien Humit 568. — F. D. Adams, Über das Vorkommen eines Nephelinsyenits in Canada 568. — B. J. Harrington, Über Nephelin, Sodolith etc. 569. — C. H. Smyth jun., Über Gabbrogesteine in der Region von Adirondack 569. — E. A. Smith, Über ein fossiles Harz 571. — E. E. Howell, Der Meteorit von Beaver Creek 571. — Patente 572.

Namenregister.

- | | | | |
|-------------------------|------------------------|-------------------------|-------------------------|
| Adams, F. D. 568. | Fileti, M. 548. | Leont, F. H. van 554. | Schiff, H. 549. 555. |
| Arthus, M. 560. | Gaedicke, J. 546. | Leone, R. 555. | Schöne, E. 545. |
| Berestnew, N. 560. | Gasselin, V. 549. | Levene, P. A. 562. | Schweissinger, O. 562. |
| Bertoni, G. 552. | Harrington, B. J. 569. | Lieben, A. 549. | Shinn, O. L. 549. |
| Bradbury, R. H. 548. | Heffter, A. 565. | Locke, J. 568. | Smith, E. A. 571. |
| Broche, C. 552. | Hibbs, J. G. 549. | Penfield, S. L. 566. | Smith, E. F. 549. |
| Bruyn, C. A. L. de 553. | Holleman, A. F. 551. | Peratoner, A. 549. 555. | Smyth jun., C. H. 569. |
| 554. | Hoogewerff, S. 556. | Petit, A. 563. | Sörensen. S. P. L. 547. |
| Buroker, E. 562. | Howell, E. E. 571. | Phillips, A. H. 568. | Thilo, J. 563. |
| Cesaris, P. 564. | Huber, A. 560. | Pokorný, J. 556 | Turner, H. W. 567. |
| Claus, A. 557. | Istrati 546. | Polonowsky, M. 563. | Vincenzi, V. 557. |
| Dewar, J. 545. | Jannasch, P. 568. | Prelinger, O. 548. | Wanklyn, J. A. 546. |
| Divers, E. 562. | Jørgensen, A. 559. | Ramsay, W. 545. | Wenghöffer, L. 565. |
| Dorp, W. A. van 556. | Johanny, G. 551. | Rayleigh, Lord 545. | Wunsch, A. 558. |
| Duciaux, E. 559. | Lachowicz, B. 556. | Rothenburg, R. v. 553. | |
| Eakle, A. S. 566. | Leclainche, E. 560. | 556. | |
| Effront, J. 558. | Lederer, L. 555. | Schenk, F. 561. | |
| Emich, F. 546. | | Schierbeck, N. P. 561. | |

Ausschuss
des **Verlags**
Annoncen-Expedition
für sämtliche Zeitungen
Deutschlands u. d. Auslandes.

Hamburg, Berlin, Breslau, Chemnitz, Cöln a. Rh., Dresden, Frankfurt a. M., Leipzig, Magdeburg, Mannheim, München, Nürnberg, Prag, Stuttgart, Wien, Zürich, London.

Anzeigen.

Insertions-Gebühren
für die
60 mm breite Petitzeile
20 Pfennige.

Verlag von Leopold Voss in Hamburg, Hohe Bleichen 34.

Beiträge zur Psychologie und Physiologie der Sinnesorgane.

Hermann von Helmholtz

als Festgruß zu seinem siebenzigsten Geburtstag

dargebracht von

Th. W. Engelmann, E. Javal, A. König,

J. von Kries, Th. Lipps, L. Matthiessen, W. Preyer, W. Uhthoff.

Gesammelt und herausgegeben von Arthur König.

Mit Abbild. im Text und sechs Tafeln. 1891. Preis $\mathcal{A}$ 15.—, in Halbfr. geb. $\mathcal{A}$ 18.—.

Chemisches Central-Blatt.

1894 Band II.

Nr. 12.

19. September.

Anorganische Chemie.

Em. Schöne, *Über das atmosphärische Ozon*. (Berichtigung.) Einige Worte zur Richtigstellung von Druckfehlern in einem Referate über eine Arbeit des Vfs. (Z. anorg. Ch. 7. 49. 4/8. [Juni.] Moskau.) MEYER.

Lord Rayleigh und W. Ramsay, *Ein vielleicht in der Atmosphäre enthaltenes neues gasförmiges Element*. RAYLEIGH hat (94. I. 716. 1139) festgestellt, daß der aus der Atmosphäre durch Absorption des Sauerstoffes erhaltene Stickstoff eine höhere Dampfdichte besitzt als der Stickstoff, der aus Verbb. abgeschieden wird. Dies legte die Vermutung nahe, daß ein fremdes Gas in der Atmosphäre enthalten sei, das schwerer und inaktiver als Stickstoff ist. Die Vff. haben dieses Gas durch Einw. starker elektrischer Funken auf ein Gemenge von Luft und Sauerstoff isoliert. Es blieb ein durch Kalilauge nicht absorbierbarer Gasrest, dessen Volumen sich bei weiterem Durchschlagen von Funken nicht verringerte; nach Absorption des Sauerstoffes durch pyrogallussaures Kali wurde das reine Gas erhalten. Eine zweite Methode der Darst. des Gases besteht darin, Luft über metallisches Kupfer bei Rotglut und das vom Sauerstoff befreite Gas über erhitztes Magnesium zu leiten. Der Stickstoff wird unter Bildung von Magnesiumnitrid absorbiert und das neue Gas bleibt zurück. D. des neuen Gases, von dem etwa 1% in der Luft enthalten ist, ist 18,9. Das Spektrum des neuen Gases ist sehr scharf und charakteristisch u. unterscheidet sich von dem des Stickstoffes; es gleicht dem Spektrum eines metallischen Elementes (vergl. die nachst. Ref.). (British Association. Oxford Meeting; Chem. News 70. 87. 24/8.) BODLÄNDER.

James Dewar, *Das neue Element* (vergl. RAYLEIGH und RAMSAY, vorst. Ref.). Bei der Verflüssigung von Luft durch Abkühlung auf -200° wird keine vollkommen klare Fl. erhalten, sondern es schwebt in der Fl. ein weißer Nd. Der Vf. erörtert die Möglichkeit, daß dieser Nd. nicht von Verunreinigungen der Luft herrühre, sondern von dem neuen Element. Der Nd. scheint aber hauptsächlich aus CO_2 und Stickoxyden zu bestehen, die auch bei Anwendung der größten Vorsichtsmaßregeln in das Gas gelangen. Durch fraktionierte Verflüchtigung läßt sich kein fremdes Element aus der flüssigen Luft abscheiden u. das ist bei einem Element vom Atomgewicht 19 merkwürdig, weil sich Stickstoff vom Sauerstoff leicht durch fraktionierte Verflüchtigung trennen läßt. Auch spricht die geringe Menge des Nds. gegen die Annahme, daß, wenn derselbe von einem neuen Elemente herrühre, $\frac{1}{2}$ —1% davon in der Luft enthalten seien. (Times 16/8.; Chem. News 70. 87. 24/8.) BODL.

James Dewar, *Das neue Element*. Der Vf. hält es für möglich, daß das „neue Element“ nicht in der Luft enthalten sei, sondern daß aus dem Stickstoff unter der Einw. der elektrischen Funken oder des heißen Magnesiums eine inaktive allotrope Modifikation des Stickstoffes entstehe. Diese inaktive Modifikation hat vielleicht die Formel N_8 , aus der sich die Dampfdichte 21 ergeben würde. Ihr Analogon besäße dieselbe im roten Phosphor. Dagegen, daß eine inaktive Modifikation in der Luft in größeren Mengen fertig gebildet enthalten ist, spricht deren Inaktivität, die bewirkt haben müßte, daß sie sich in der Atmosphäre anreichert, wenn nicht

auch ein Verbrauch derselben stattfindet. (Times 18/8; Chem. News 70. 87 bis 88. 24/8.) BODLÄNDER.

J. A. Wanklyn, *Neue Ermittlungen in Betreff des Atomgewichtes des Kohlenstoffes*. Der Vf. legt die durch fraktionierte Destillation aus kaukasischem Petroleum erhaltenen KW-stoffe dar, welche die den Formeln $C_{7.5}H_{1.5}$, $C_{8.5}H_{1.5}$, $C_{9.5}H_{1.5}$, ($C_{10.5}H_{1.5}$, $C_{11.5}H_{1.5}$, $C_{12.5}H_{1.5}$ und $C_{13.5}H_{1.5}$ entsprechenden Dampfdichten besitzen vergl. 94. I. 1076). Durch sorgfältigste, oft wiederholte Fraktionierung glaubt der Vf., den Beweis erbracht zu haben, daß diese Substanzen einheitlich sind, und daß demnach das Atomgewicht des Kohlenstoffes 6 sei. Hierdurch und unter der Annahme, daß der Kohlenstoff dreiwertig sei, findet die Formel des Kohlenoxyds eine Erklärung, da dasselbe dann die Konstitutionsformel $\text{C} \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} > \text{O}$ erhalte. Die Nichtexistenz des Kohlenwasserstoffes CH_4 erkläre sich aus der Neigung der Kohlenstoffatome, mit einander Bindungen zu bilden. — In der Diskussion hoben ODLING und FRIEDEL hervor, daß die Fraktionierung nicht ausreiche, die Einheitlichkeit der vom Vf. vorgelegten Stoffe festzustellen, und daß zum Nachweis der Existenz derartiger Verbb. die Darst. von Substitutionsprodd. notwendig gewesen wäre. (British Association. Oxford Meeting. Sektion B; Chem. News 70. 88—89. 24/8.) BOLLÄNDER.

Istrati, *Über die Steinsalzlager und die chemische Zusammensetzung des Steinsalzes in Rumänien*. Fast über die ganze Erstreckung des Miocän von Rumänien finden sich parallel mit dem Karpathenkamm von Suczawa bis an den Distrikt von Gorj Steinsalzlager, die teils zu Tage treten, teils durch den Bergbau aufgeschlossen und überall durch reiche Soolquellen nachgewiesen sind. Das Zutagetreten ist konstatiert im Dealul sărei im Romanic-Thale, zu Sări im Sărătele-Thale und bei Putna, ein wirklicher Salzberg ist der Muntele Fundata in Prestiōra, Arr. Păscov. Distrikt Buzeu. Das Steinsalz ist gleichaltrig mit den Horizonten Grunt u. Schier des Wiener Beckens; dem oberen Miocän gehören dünnere Schichten Salz an, die zwischen salzigem Thon abgelagert sind. Einzelne Soolen sind äußerst salzreich, namentlich die von Dottana Prohava, die im Liter 313,920 g NaCl u. 2,691 g CaSO_4 enthält. (Wird fortgesetzt.) (Naturw. Ges. von Bukarest [14/3.* 92.] Buletinul societății de științe fizice 1892 Nr. 11 und 12; Österr. Z. Berg.-Hütt. 42. 400—3. 18/8.) BODLÄNDER.

J. Gaedicke, *Der Einfluß der Gelatine auf die doppelte Zersetzung der Salze*. Die Ggw. von Gelatine verzögert die Rk. zwischen Silbernitrat und Bromkalium u. kann dieselbe für einen gewissen Zeitraum ganz aufheben. Wenn Silbernitrat in wss. Gelatine gelöst und bei 37° in gelatinehaltige Bromkaliumlg. gegossen wird, so entsteht kein Nd. Diese Mischung enthält neben kolloidalem Bromsilber noch freies Silbernitrat neben freiem KBr, wie aus dem Verhalten der erkalteten Mischung gegen W. erhellt. Das W. trübt sich nämlich allmählich und giebt einen Nd. von AgBr, der gleichsam aus der Gelatine herauswächst. Da das kolloidale AgBr nicht ins W. diffundiert, so verdankt dieser Nd. seine Entstehung einer doppelten Umsetzung. (Phot. Arch. 35. 259—61. 16/8.) FROMM.

F. Emich, *Über die Einwirkung des Stickoxydes auf einige Metalle bei höherer Temperatur*. Während nach SABATIER und SENDERENS (92. II. 202) bei dieser Einw. gewöhnlich Oxyde erhalten werden, welche verschiedenen sind von jenen, die an der Luft gebildet werden, kommt Vf. zu dem Schluß, daß in der Regel bei dieser Einw. dieselben Endprodd. wie bei der Oxydation an der Luft erreicht werden, die Oxydation bei Anwendung von Stickoxyd jedoch weit langsamer verläuft, so daß die Einw. auch bei feiner Verteilung des Metalles meist beim ersten Vers. eine unvollständige ist. Dies sieht Vf. auch als den Grund der abweichenden

Resultate SABATIER's und SENDERENS' an und vermeidet den Fehler durch wiederholtes Zerkleinern des erkalteten Prod. und erneutes Behandeln mit Stickoxyd. In der folgenden Tabelle sind unter I. die Oxyde, welche beim Erhitzen mit Sauerstoff, unter II. diejenigen, welche nach SABATIER und SENDERENS, unter III. diejenigen, welche nach Vf. beim Erhitzen mit NO entstehen, aufgeführt. „...“ bedeutet, daß die Einw. nicht näher untersucht wurde, „—“, daß eine solche nicht stattfindet.

Metall	I.	II.	III.	Metall	I.	II.	III.
Cu . . .	CuO	Cu ₂ O	Cu ₂ O	W . . .	WO ₃	W ₂ O ₅	WO ₃
Zn . . .	ZnO	...	ZnO	U . . .	U ₂ O ₃	„U ₂ O ₆ “	U ₂ O ₃
Cd . . .	CdO	...	CdO	Mn . . .	Mn ₂ O ₄	Mn ₂ O ₄ ¹⁾	Mn ₂ O ₄
Hg . . .	HgO	—	—	Fe . . .	Fe ₂ O ₃	FeO	Fe ₂ O ₃
Sn . . .	SnO ₂	SnO ₂	SnO ₂	Ni . . .	NiO	NiO	NiO
Pb . . .	Pb ₂ O ₃	PbO	PbO	CO . . .	Co ₂ O ₄	„protoxyd“	Co ₂ O ₄
Cr . . .	Cr ₂ O ₃	...	Cr ₂ O ₃	Ti . . .	TiO ₂	TiO ₂	...
			MoO ₃	Vd . . .	VdO ₃	(Vd ₂ O ₅) ²⁾	...
Mo . . .	MoO ₃	MoO ₃	MoO ₃ Mo ₂ O ₁₁ MoO ₃				

Nur Kupfer, Blei und Vanadin bilden also andere Oxyde im Stickoxydstrome, wie im Sauerstoffstrome. Quecksilber wirkt beim K. auf NO nicht ein; MoO₃ entsteht erst bei längerem Glühen im Stickoxydstrome in geringer Menge. (Monatshefte f. Chemie 15. 375—90. 31/7. [10/5.*] Graz. Chem. Lab. Techn. Hochsch.) FROMM.

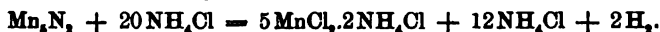
S. P. L. Sörensen, *Kritische Präparatenstudien*. (Fortsetzung zu 94. I. 197.)
 II. Darstellung von Ammoniumnitrit. Verfasser behandelt die halbzerflossene Salzmasse, welche man durch Einwirkung der aus Arsenigsäureanhydrid und Salpetersäure entwickelten braunen Dämpfe auf festes Ammoniumcarbonat erhält, wiederholt unter bestimmten Bedingungen mit Alkohol und Äther. Auf diese Weise gelingt es ihm verhältnismäßig schnell, reines Ammoniumnitrit in guter Ausbeute zu erhalten. Hierbei darf nur ein mäßig starker Gasstrom angewendet werden, weil ein Überschufs der braunen Dämpfe auf das gebildete Ammoniumnitrit unter Bildung von Stickoxyd und Nitrat einwirkt; ebenso verhält sich auch Kaliumnitrit. Zur Vergleichung mit der Ätherfällungsmethode wurden Ammoniumnitritlösungen unter verschiedenen Bedingungen verdunstet. Wurde das Salz in ammoniakal. W. gelöst und in starkem Luftzuge hingestellt, so blieben nach dem Verdunsten nur Spuren von Nitrit zurück. Besser und schneller geht das Verdunsten in einem mit konz. Schwefelsäure und festem Kalihydrat getrockneten Luftstrome (BERZELIUS). Wurde die Lsg. in Kohlensäureatmosphäre über konz. Schwefelsäure gestellt, so war die Ausbeute gering, und es zeigte sich starke Zers. Besser gelang das Verdunsten über gebranntem Kalk in Wasserstoffatmosphäre (MILLON, BERTHELOT).

Das feste Ammoniumnitrit bildet eine undeutlich krystallinische Masse; nur bei langsamer Ausscheidung kann man federförmige Krystalle oder schöne Nadeln erhalten. Es ist in Wasser unter Wärmeabsorption ll., an der Luft zerfließt es. Das feste Salz wird gerade so wie seine Lsg. bei Ggw. von Säure weit intensiver zers., als bei Ggw. von Alkali. Dieses Verhalten tritt beim Erwärmen des Salzes mit etwas Weinsäure einerseits oder Ammoniumcarbonat andererseits, sowie in den heftigen spontanen Explosionen, welche sauer reagierendes Ammoniumnitrit zuweilen verursacht, deutlich zu Tage. Beim Aufbewahren zersetzt sich das Salz leicht. Es läßt sich jedoch in Wasserstoffatmosphäre neben gebranntem Kalk gut konservieren; noch einfacher ist

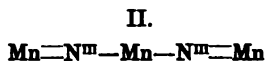
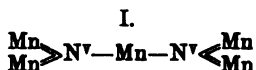
¹⁾ Die erste Angabe darüber rührt von GUNTZ her. — ²⁾ Vd₂O₅ veränderte sich beim Erhitzen im NO nicht.

die Aufbewahrung unter wasser- und alkoholfreiem Ä. in mit paraffiniertem Kork verschlossenem Glase. (Z. anorg. Ch. 7. 33–40. 4/8. [Mai.] Kopenhagen. Lab. der polyt. Lehranst.) MEYER.

O. Prelinger, *Die Stickstoffverbindungen des Mangans*. Das Mangan vereinigt sich (sowohl in Form feinen Pulvers, als auch in Form von Manganamalgam) mit Stickstoff zu einer Verb. Mn_3N_2 , welche im Mittel 9,18% Stickstoff enthält. Vf. nennt diese Verb. *Mangannitrür* (*Pentamangandinitrit*) und erteilt derselben die Formel I. Das Nitrür zeigt matt metallischen Glanz, bildet, im Wasserstoffstrome erhitzt, NH_3 , im Schwefelwasserstoffstrome Schwefelammonium, mit Salmiaklösung reagiert es nach der Gleichung:



Mit KOH geschmolzen, entwickelt die Verb. NH_3 und zeigt im Pyknometer D_4° 6,58–6,68. Von verd. HNO_3 , konz. und verd. HCl, Königswasser, konz. und verd. Essigsäure und verd. H_2SO_4 wird die Verb. angegriffen, von konz. HNO_3 unter NO-Entwicklung, von konz. H_2SO_4 unter SO_2 -Entwicklung gleichfalls. Lauge u. W. entwickeln daraus NH_3 .



Mit trockenem NH_3 reagiert Mangan in Pulverform oder als Amalgam gleichfalls, u. zwar unter Bildung von *Mangannitrid* (*Trimangandinitrit*), Mn_3N_2 , welches lebhafteren Metallglanz als das Nitrür zeigt, sich gegen Wasserstoff, H_2S und KOH verhält wie das Nitrür, von allen Solvenzien langsamer, als das Nitrür angegriffen wird. Konz. HCl greift das Nitrid für sich nicht an, l. dasselbe jedoch im Kontakt mit Platin. Vf. erteilt demselben die Formel II. Auch durch Glühen von Mangan an der Luft entstehen Mangannitride. Durch Glühen von Mn_3N_2 in einer Stickstoffatmosphäre entsteht Mn_3N_2 , durch Glühen der letzteren Verb. im Ammoniakstrom Mn_3N_2 . (Monatshefte f. Chemie 15. 391–401. 31/7. [10/5.*] Graz. Chem. Labor. Techn. Hochsch.) FROMM.

M. Fileti, *Über das Molekulargewicht des Quecksilberchlorürs*. Vf. erinnert gegenüber der Arbeit von HARRIS und V. MEYER (S. 193) an seine frühere Arbeit (Gaz. chim. 11. 341), welche von den genannten Autoren übersehen worden ist. In dieser Arbeit kommt Vf. im Gegensatz zu HARRIS und V. MEYER zu der Formel $HgCl$, indem er das Molekulargewicht des Kalomels in einer Atmosphäre von Quecksilberchloriddampf bestimmte, in welcher eine Dissociation verhindert war. (J. pr. Chem. 50. 222–23. 9/8. [7/7.] Turin. Univ.-Lab.) FROMM.

Robert H. Bradbury, *Über die Reaktion zwischen Molybdänsäure und einfach- und zweifachchromsaurem Kalium*. Die Analogie zwischen Chrom und Molybdän veranlaßte Vf. zur Prüfung der Frage, ob es möglich sei, im Kaliumdichromat, $K_2CrO_4 \cdot CrO_3$, die Chromsäure durch Molybdänsäure zu ersetzen, d. h. eine Verb. $K_2CrO_4 \cdot MoO_3$ durch direkte Addition von Molybdänsäure an chromsaures Kali darzustellen. Hierbei ergab sich, daß bei der Einw. von Molybdänsäure auf neutrales Chromat in wss. Lsg. die Rk. nicht in dem angedeuteten Sinne, sondern zum Teil nach folgender Gleichung vor sich ging:



Die Fl. enthielt viel unverändertes chromsaures Kali. Doppeltchromsaures Kali und Molybdänsäure scheinen nur auf einander einzuwirken, wenn man sie trocken mit einander mischt und erwärmt; die Masse schmilzt leicht zu einer braunen Substanz; nach dem Behandeln mit heißem W. bleibt ein Rückstand, welcher die Zus.

eines *basisch molybdänsauren Chromozydakis*, $K_2O.Cr_2O_3.3MoO_3$, hat. (Z. anorg. Ch. 7. 43—46. 4/8. [Juni.] Univ. von Pennsylvania.) MEYER.

Edgar F. Smith u. Owen L. Shinn, *Über die Einwirkung von Molybdändioxyd auf Silbersalze*. Es ist früher gezeigt worden, daß metallisches Molybdän metallisches Silber aus ammoniakalischen Silberlsgg. niederschlägt; dieselbe Eigenschaft zeigt auch, wie Vf. nunmehr gefunden haben, das Molybdändioxyd. Dieses Verhalten bestätigt u. erweitert die Analogie, welche zwischen dem Molybdändioxyd und den Dioxyden anderer Metalle der sechsten Gruppe besteht. So reduziert Wolframdioxyd Kupfer-Quecksilber- und Silbersalze, Urandioxyd Silbersalze. (Z. anorg. Ch. 7. 47—49. 4/8. [Juni.] Univ. von Pennsylvania.) MEYER.

Hugo Schiff, *Phosphorpentachlorid und Wolframtrioxyd*. Einige Bemerkungen zu der Arbeit von SMITH und SARGENT (S. 231), betreffend die Einw. von PCl_5 auf WO_3 . (Z. anorg. Ch. 7. 91. 4/8. [Juli.] Florenz.) MEYER.

Edgar F. Smith u. Jos. G. Hibbs, *Über die Einwirkung von Salzsäuregas auf vanadinsaures Natron*. Es wird gezeigt, daß sich die Vanadinsäure aus ihren Salzen mittels eines Stromes von gasförmiger Salzsäure ebenso verflüchtigen läßt, wie die Molybdänsäure. Bei Anwendung gelinder Hitze erschienen rotbraune Dämpfe, welche sich in dem mittleren Teil der Verbrennungsröhre zu einer rötlich-braunen, öligen Fl. kondensierten, die von W. unter Braunfärbung aufgenommen wurde. Das flüchtige Prod. ist wahrscheinlich die Verb. $2VO_3.3H_2O.4HCl$, welche von BERZELIUS durch Einw. von konz. Salzsäure auf Vanadinsäure erhalten wurde. (Z. anorg. Ch. 7. 41—42. 4/8. [Juni.] Univ. von Pennsylvania.) MEYER.

Organische Chemie.

V. Gasselin, *Einwirkung von Borfluorid auf einige organische Verbindungen*. (An. Chim. Phys. [7.] 3. 5—82. — C. 92. I. 377. 736; 93. I. 149; 93. II. 256. 319.) ARENDT.

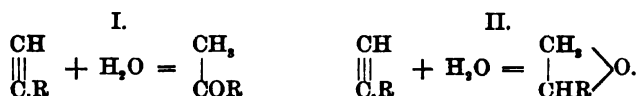
Ad. Lieben, *Bemerkungen über die Konstitution der fetten Säuren und die Löslichkeit ihrer Salze*. Vf. stellt die Löslichkeitsbestimmungen der Silber-, Calcium- und Bariumsalze fetter Säuren, welche von seinen Schülern ausgeführt worden sind, zusammen u. zieht in Tabellen die Löslichkeitskurven. Das Bariumsalz ist in diesen Gruppen stets am leichtesten, das Silbersalz am schwersten l. Bei den normalen Säuren besteht stets ein einfacher Zusammenhang zwischen Konstitution und Löslichkeit, wenn man von der Ameisensäure u. der Essigsäure abieht. Die Ameisensäure ist die einzige Säure, welche ihr Carboxyl mit Wasserstoff, die Essigsäure die einzige, welche dasselbe direkt mit CH_3 verbunden enthält. Bei den normalen Säuren werden die Salze mit zunehmendem Molekulargewicht immer unlöslicher, die Kurven werden mit zunehmendem Molekulargewicht flacher. Auch bei den nicht normalen Säuren besteht ein Zusammenhang zwischen der Konstitution und der Löslichkeit ihrer Salze, indessen können einfache Beziehungen wegen der Mannigfaltigkeit der Isomeren nicht aufgefunden werden. (Monatshefte f. Chemie 15. 404—14. 31/7. [21/7.*]) FROMM.

A. Peratoner, *Epiäthylin*. Den Acetoläther, $CH_3.CO.CH_2.OCH_3$, hat HENRY zuerst nach der Methode von KUTSCHEROFF dargestellt, indem er dem Propargyläther durch Bromquecksilber W. zuführte. Dieser etwas umständliche und kostspielige Weg ließ sich, wie Vf. annahm, vorteilhaft durch die Methode von ERLÉNBACH (92. I. 935) ersetzen, der durch Spaltung des Oxäthylacetessigesters mit verd. HCl den Acetoläthyläther erhielt. Vf. konnte indes nach diesem Verf. keine zufrieden-

stellenden Resultate erhalten und kehrte daher behufs Darstellung des Acetoläthers zu der Methode KUTSCHEROFF's zurück. Auch hierbei wurden einige bemerkenswerte Erfahrungen gemacht. Wendet man dabei viel Bromquecksilber an (10 g Propargyläther, 30 g W. und 50 g Bromquecksilber), so erhält man eine tiefe gehende Zers. ohne bestimmte Prodd. Vermindert man die Menge des Bromquecksilbers (10 g Propargyläther, 50 g H₂O und 25 g HgBr₂, so erhält man ein Öl, das allerdings den K. (127—130°) und die Zus. (C₈H₁₀O₂) des Acetoläthers hat, dem aber sonst alle Eigenschaften dieses Äthers fehlen. Über die Natur dieses Prod. klärte die Thatsache auf, daß es sehr leicht HCl addiert und dadurch in C₈H₁₁O₂Cl übergeht. Nach den Eigenschaften u. der Zus. war diese Substanz *Äthylchlorhydrin*, CH₃Cl.CHOH.CH₂.OC₂H₅, das zuletzt noch von LAUCH (Ber. 18. 2287) beschrieben worden ist. Die ursprüngliche Substanz C₈H₁₀O₂ mußte demnach *Epiäthylin*, CH₃.CH.CH₂.OC₂H₅, sein.



Es ist bemerkenswert, in welcher Weise sich bei der Umwandlung des Propargyläthers in Epiäthylin sich das W. verhält. Gewöhnlich entstehen dabei aus den Acetylderivaten Keton- oder Aldehydderivate, d. h. der ganze Wasserstoff des Wassers verbindet sich mit dem einen C-Atom der Acetylengruppe, oder die Synthese verläuft nach der Gleichung I., in dem Falle des Vf. verteilt sich dagegen H und O des Wassers gleichmäßig auf die beiden Acetylenkohlenstoffe nach Gleichung II.:



In der Meinung, daß die anomale Hydratation des Propargyläthers vielleicht von der Menge des angewandten Quecksilberbromids abhängen könnte, änderte Vf. diese Menge in weiten Grenzen ab, erhielt aber doch nur den beschriebenen Glycidäther. Inzwischen war das zu diesen Verss. benutzte, von SCHUCHARDT bezogene Bromquecksilber erschöpft, und Vf. bereitete daher dieses Bromid frisch im Laboratorium. Mit diesem Präparat gelang nun die Darstellung des Epiäthylins nicht mehr, es wurde vielmehr immer nur der Acetoläther erhalten. Vf. prüfte dann noch Präparate anderweiter Herkunft, das Resultat blieb aber dasselbe, nämlich die Entstehung des Acetoläthers. Nach vielen vergeblichen Verss. mußte es aufgegeben werden, zu untersuchen, welcher Verunreinigung des Bromquecksilbers der besondere Verlauf der Rk. zu danken war.

Um sicher zu gehen, hat Vf. nach der Methode von HENRY (Ber. 5. 449) Epiäthylin aus Allyläthyläther und unterchloriger Säure dargestellt und mit seinem Präparate aus Propargyläther verglichen, wobei sich ergab:

	K.	D ₀ .	D ₂₀ 77°.
Acetoläther	129° unter 759,5 mm	0,9562	0,8497
Epiäthylin nach HENRY.	128° unter 759,5 mm	0,9646	0,8268
Epiäthylin des Verfassers	128° unter 761,0 mm	0,9625	0,8287

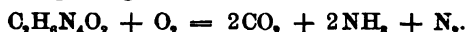
Außer durch seine reduzierenden Eigenschaften gegen Metallsalze läßt sich der Acetoläther auch charakterisieren durch seine Umwandlung in Oxyäthylmethylindol (vgl. 92. I. 935), sowie durch die Disulfitverb. und das Oxim. Die Disulfitverb. C₈H₁₀O₂.NaHSO₃ bildet wasserfreie, nicht zerfließliche Krystalle. Das Oxim des Acetoläthers, C₈H₁₀O:NOH, ist eine farblose, bei 188° sd. Fl., die in einer Kältemischung von Salz und Eis nicht fest wird. (Gaz. chim. ital. 24. II. 36—44. 31/7. Catania.)

SACHSE.

Gustav Johanny, *Über die aus der Einwirkung von Blausäure auf ungesättigte Aldehyde hervorgehenden Verbindungen*. Das Amid der α -Oxy- β -propylenbuttersäure, welches durch Einwirkung von Blausäure auf Methyläthylakrolein dargestellt wird, kann durch mehrstündiges Kochen mit Ätzbaryt in ein Bariumsalz verwandelt werden, welches mit $3\text{H}_2\text{O}$ krystallisiert. Durch Zersetzung mit H_2SO_4 und Ausschütteln mit Ä. erhält man aus demselben die α -Oxy- β -propylenbuttersäure, F. 43° in geschlossener Kapillare, welche an der Luft zerfließt. Ihr Zinksalz krystallisiert mit $2\text{H}_2\text{O}$. Durch Bromieren in Chlf. unter sorgfältiger Vermeidung von W. entsteht aus der Säure ein Dibromid, F. 124 – 125° , welches in schwach alkal. Lsg. in ein Bromlaktone, $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_4\text{Br}$, F. 82 – 83° , übergeht. Die Reduktion der Säure mit Jodwasserstoffsäure bei 150 – 160° liefert ein Jodid, K_{80} . 80 bis 83° , wahrscheinlich $\text{H}_3\text{C}_2\text{—CH}_2\text{—CJ} < \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$, neben Ameisensäure, dieselbe Reduktion bei 180 – 190° einen Kohlenwasserstoff C_6H_{14} (4-Methylpentan), K. 62 – 63° , $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH} < \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$, welcher schon von WURTZ aus Äthyljod, Isobutyljod u. Natrium dargestellt worden ist. (Monatshefte f. Chemie 15. 415–27. 31/7. [21/7.*] Wien. Chem. Univ.-Lab. Prof. LIEBEN.) FROMM.

A. F. Holleman, *Beobachtungen über Oxalendiamidoxim*. Vf. hat früher (94. I. 424) das Oxalendianilidoxim beschrieben u. hat nun in Anknüpfung daran das Oxalendiamidoxim, $\text{NH}_2\text{C}(\text{NOH})\text{C}(\text{NOH})\text{NH}_2$, studiert; hauptsächlich hat er dabei das Ziel verfolgt, die beiden Oximidgruppen zu oxydieren, um schliesslich zum Diamidoglyoximperoxyd, $\text{NH}_2\text{C}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{NH}_2$, zu gelangen. Es gelang zwar nicht, diese Verb. darzustellen; bei den Verss. aber wurden einige interessante Beobachtungen gemacht, welche den Inhalt der vorliegenden Abhandlung bilden.

Bei der Oxydation des Diamidoxims mittels Kaliumferricyanid in alk. Lsg. fand eine Entw. von N statt, daneben bildete sich CO_2 u. NH_3 , so daß die Oxydation nach folgender Gleichung erfolgte:



Die Oxydation mit Bromwasser bewirkt die Entstehung eines flockigen Körpers, welcher in manchen Punkten Ähnlichkeit mit der von E. FISCHER durch Einleiten von Cyangas in wss. Lsg. von Oxalendiamidoxim beobachteten Fällung besitzt. Aus der Lsg. konnte mit Ä. ein nicht näher bestimmbarer Sirup extrahiert werden. — HNO_3 , D. 1,4, ergab bei Einwirkung in der Kälte das Oxalendiamidoximidinitrat, $(\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_2) \cdot 2\text{HNO}_3$, l. in W. u. Ä., unl. in Ä., explodierbar bei 72° ; bei weiterer Einw. von HNO_3 zers. sich diese Verb. zu CO_2 u. N_2 unter Gelbfärbung der Lsg. — Natriumnitrit u. H_2SO_4 (D. 1,32) bilden Oxamid unter Entw. von N_2O .

Das *Dibenzoyloxalendiamidoxim*, nach dem Verf. BAUMANN-SCHOTTEN gewonnen, F. 222° , l. sich weder in Alkalien, noch Mineralsäuren. In konz. H_2SO_4 gel., wird durch Wasserezusatz ein Nd. von Benzoesäure erhalten. Seine Lsg. in Essigsäure wird durch Brom bei gewöhnlicher Temp. nicht angegriffen, ein Zeichen dafür, daß das Brom beim freien Oxalendiamidoxim nur in dessen Oximidgruppen eingreift.

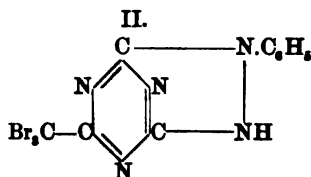
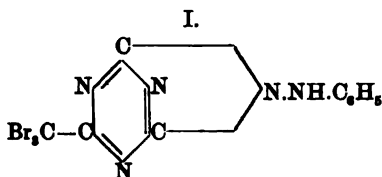
Oxalenmonoamidoxim, $\text{C} < \begin{smallmatrix} \text{NOH} \\ \text{NH}_2 \end{smallmatrix} \text{COOH}$, bildet sich beim Digerieren von Oxalendiamidoxim mit 20% iger Salzsäure; es giebt die Rkk. der Amidoxime, wird beim Kochen mit konz. HCl zu Oxalsäure, $\text{NH}_2(\text{OH})$ und NH_3 zers. — Das Pikrat des Diamidoxims ist bereits von BOESEKEN beschrieben; Vf. fand es zusammengesetzt nach der Formel $\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_5(\text{NO}_2)_3\text{OH}$; das *Phosphat* des Diamidoxims: $\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_4 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$, F. 70 – 80° u. Z. — Das *Succinendiamidoxim* von TREMANN, $\text{OHN} > \text{C} \cdot \text{CH}_2\text{—CH}_2\text{C} < \begin{smallmatrix} \text{NOH} \\ \text{NH}_2 \end{smallmatrix}$, bildet ebenfalls ein Pikrat $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5(\text{NO}_2)_3\text{OH}$, Zersetzungs-

punkt 197°, u. das Phosphat $C_4H_{10}N_4O_2 \cdot 2H_2PO_4$, Zersetzungspunkt 133°. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 13. 80—87. 16/8. [April.] Lab. Univ. Gröningen.) PROSKAUER.

C. Broche, Über Tribromacetonitril und einige Abkömmlinge des polymeren Trichloracetonitrils. Tribromessigsäureäthylester, K. 225°, aus Tribromessigsäure und absol. A. durch trockenes HCl-Gas dargestellt, wird vorsichtig mit wss. NH_3 unterschichtet und 12 Stunden bei 0° gehalten; dabei verwandelt es sich in Tribromacetamid, F. 120°. Bei anderen als den vorgeschriebenen Bedingungen entsteht kein Amid, vielmehr Bromoform. Durch Dest. des Amids mit Phosphorsäureanhydrid entsteht Tribromacetonitril, K. 170°, eine rote Fl., unl. in W., ll. in A., Ä., Chlf., Lg., CS_2 , Bzl., welche rasch W. aus der Luft anzieht, unter Rückbildung des Amids. Durch HBr wird das Nitril nicht polymerisiert, wohl aber durch HJ, am besten durch HCl; das polymere Nitril schm. bei 129°, ist nach Molekulargrößenbestimmung trimolekular und zers. sich mit alkoh. NH_3 ; in äther. Leg. der Einw. konz. NH_3 ,

überlassen, verwandelt es sich in Diamidoperbrommethylcyanidin, $\begin{Bmatrix} CN.CBr, \\ CN.NH_3, \\ CN.NH_3 \end{Bmatrix}$, welches

bei 300° noch nicht schm., unl. ist in W., Ä., Lg., Chlf., l. in A. und Eg. Leitet man über trockenes polymeres Tribromacetonitril trockenes Ammoniakgas, so entsteht Monoamidoperbrommethylcyanidin, F. 184—185°. Methylamin verwandelt in der Kälte das polymere Nitril in das entsprechende Methylmonoamid, F. 192°, beim Kochen in alkoh. Leg. in das Dimethyldiamid, F. 263—264°; ebenso entsteht aus Anilin in äther. Leg. in der Kälte ein Monoanilid, F. 205°, in alkoh. Leg. auf dem Wasserbade ein Dianilid, F. 280°. Auf das Trichloracetonitril wirkt Anilin auf dem Wasserbade gar nicht, bei höherer Temp. unter Schmierbildung ein. Durch nicht zu lange dauernde Einw. von Phenylhydrazin auf polymeres Tribromacetonitril entsteht eine Verb. $C_{10}H_8N_6Br_3$, F. 210°, welche sich mit KOH unter Bildung von Phenylhydrazin und Cyanursäure zers. Derselben kommt nach Vf. entweder die Formel I. oder die Formel II., welche letztere einem Triazolderivat entspricht, zu.



Wirkt Phenylhydrazin längere Zeit ein, so entsteht nur Phenylhydrazinbromhydrat, F. 204°. Aus Trichloracetonitril und Phenylhydrazin entsteht nur Phenylhydrazinchlorhydrat, F. 240°. Die Einw. von salpetriger Säure auf Monamidoperbrommethylcyanidin führte nur zu nicht charakterisierten Harzen; bei der Einw. salpetriger Säure auf Amidodiperchlormethylcyanidin entsteht in alkoh. Leg. nur Oxalsäure, in Chloroformlg. eine Verb. $C_5N_2Cl_2(OH)_2$, F. 155°, in welcher die Anwesenheit zweier Hydroxylgruppen durch Überführung in einen Diäthyläther, F. 212°, nachgewiesen wird. (J. pr. Chem. 50. 97—118. 9/8. Lab. v. A. WEDDIGE.) FROMM.

Giacomo Bertoni, Furfurylnitril und andere Alkoholnitrile. Vf. hat seine früher (93. II. 362) geschilderte Methode zur Darstellung solcher Verbb. angewandt. Furfurylnitril. Bei der Darstellung setzt man zu 25 g Furfurylalkohol nach und nach 18 g Glycerintrinitrit, das vorher durch einen Luftstrom von dem Überschuß von salpetriger Säure befreit worden ist. Die Mischung wird in einer Kältemischung von Eis und Salz vorgenommen. Nach Vollendung der Rk. gießt man die Fl. unter Umrühren in Eiswasser, worauf sich am Boden des Gefäßes nach einigen Minuten eine schwere ölige Fl. abscheidet, die dann mit sehr stark verd. Kalilauge u. endlich

mit W. gewaschen wird. Das Furfurylnitrit ist eine bewegliche Fl. von nicht unangenehmem Geruch, die ziemlich unbeständig ist und sich auch bei Aufbewahrung in Kältemischung leicht verändert. Eine Analyse konnte aus diesem Grunde nicht ausgeführt werden. *α-Butylenglykolnitrit*, $(\text{CH}_3)_3\text{C}(\text{ONO})\text{CH}_2(\text{ONO})$, ist wie das Nitrit des Äthylenglykols am Lichte sehr leicht veränderlich. Die Dämpfe rufen Erröten und Kopfschmerzen hervor. Mit W. oder mit Säuren zers. sich das Nitrit schnell. *Äthylenacetnitrit*, $\text{CH}_3\text{ONO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$, riecht stark ätherartig und zers. sich leicht. *Monochlorhydrinnitrit*, $\text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{ONO}$, von unangenehm durchdringendem Geruch, leicht zersetzlich. *Dichlorhydrinnitrit*, $\text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{CHCl}\cdot\text{CH}_2(\text{ONO})$, ebenfalls leicht zersetzlich. *Chloralnitrit*, $\text{CCl}_3\cdot\text{CH}(\text{ONO})$, schweres Öl, unbeständig. *Cetylnitrit*, $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\cdot\text{ONO}$, bei niedriger Temperatur fest, ebenfalls ziemlich unbeständig. (Gaz. chim. ital. 24. II. 20—25. 31/7. Livorno.) SACHSSE.

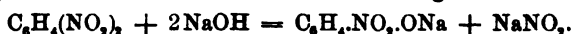
R. von Rothenburg, Pyrazolon und Isopyrazolon. Pyrazolone u. Isopyrazolone sind tautomer; denn das (3)-Phenylpyrazolon kann als Pyrazolon reagieren, z. B. mit Benzaldehyd unter Bildung von (4)-Benzal-(3)-phenylpyrazolon, F. 250°, oder mit salpetriger Säure unter Bildung von 4-Isonitroso-3-phenylpyrazolon, F. 184°, dessen Silbersalz bei 242° explodiert, das (3)-Phenylpyrazolon kann aber auch als Isopyrazolon reagieren, indem es z. B. ein (1,2)-Diacetyl-(3)-phenylisopyrazolon, F. 86°, oder das (1,2)-Benzal-(3)-phenylisopyrazolon-(4)-azobenzol, F. 131°, bildet. Wie das 3-Phenylpyrazolon geht auch das (3,4)-Dimethylpyrazolon in ein Isopyrazolon über bei der Bildung eines Diacetylderivates, F. 44°, während natürlich das (3,4,4)-Trimethylpyrazolon nur ein Monoacetylderivat, F. 168°, bildet. — Vf. polemisiert mit diesen Beobachtungen gegen RUHEMANN (Seite 234), welcher ein Isopyrazolon, F. 165°, beschrieben hat. Vf. hält dieses Isopyrazolon für ein Polymeres. (J. pr. Chem. 50. 227—31. 9/8. [Juli.] Berlin.) FROMM.

C. A. Lobry de Bruyn, Vergleichende Studie der drei Dinitrobenzole. Die vorliegende Arbeit behandelt die Darst. des o- und p-Dinitrobenzols, die physikalischen Eigenschaften derselben, die Einw. von NaOH auf die drei Dinitrobenzole, von Na-Methylat und -Äthylat darauf, ebenso von NH_3 , der Halogene, des Schwefels und des Cyankaliums. Hieran sollen sich Erörterungen schließen über die Schnelligkeit, mit der sich die NO_2 -Gruppen durch OCH_3 (im o- u. p-Dinitrobenzol) substituieren lassen.

Das o-Dinitrobenzol läßt sich aus den Rückständen von m-Dinitrobenzolvereitung mittels Handelsalpetersäure (D. 1,4) gewinnen. Diese bei 50—70° schm. Rückstände enthalten 15—20% der Ortho- und sehr wenig der Paraverb. Das m-Dinitrobenzol schm. niedriger und l. sich leichter, als seine Isomeren in Salpetersäure. Die Rückstände werden mit ihrem zweifachen Gewicht HNO_3 erhitzt, zunächst auf dem Wasserbade bis zur Lsg. der geschmolzenen M., darauf auf freiem Feuer, bis keine roten Dämpfe mehr entweichen; hierbei werden die harzartigen Verunreinigungen zerstört, und man gewinnt direkt ein fast reines Prod. Die Fl. wird dann noch in größere Mengen k. HNO_3 übergeführt; aus diesen Mischungen krystallisiert das o-Dinitrobenzol heraus. — Das p-Dinitrobenzol stellt Vf., ausgehend von den Beobachtungen von NIETZKI, KEHRMANN und GUTTERMANN, sowie von BAEYER u. CARO, aus dem Nitrosophenol 1,4 her. Zur Darst. des letzteren werden 200 g Phenol in 3,5 l W. gel. und mit 147 g NaNO_2 versetzt; zu dieser mit Eis gekühlten Lsg. wird 1 l verd. H_2SO_4 (20%) hinzugefügt. Das abgeschiedene Nitrosophenol führt man in einen 10 l Ballon in eine Lsg. von 140 g Hydroxylamin (1 Mol. NH_2OH auf 1 Mol. $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$) u. 220 g HCl (33%) ein. Nach 8—10 Tagen hat sich das Nitrosophenol in das Chinondioxim umgewandelt, welches letztere durch Salpetersäure (D. 1,4) auf dem Wasserbade in p-Dinitrobenzol übergeführt wird. Aus 900 g des Dioxims erhielt Vf. 300 g p-Dinitrobenzol.

Das o-Dinitrobenzol schmilzt bei 116,5°, die Paraverb. bei 127,1° C.; D¹⁴. des ersteren beträgt 1,59, der Paraverb. 1,625, der Metaverb. 1,575. K. des o-Dinitrobenzols liegt bei 773,5 mm Druck bei 319°, bei 311 mm bei 276,5°, bei 72,5 mm bei 221,8° C., bei 18 mm bei 181,7°. Die Metaverb. zeigt folgende KK.: 770,5 mm bei 302,8°, 420 mm bei 275,2°, 108 mm bei 222,4°, 33 mm bei 188°. F. der Paraverb. entspricht einem Druck von 20 mm; bei 777 mm ist K. 299°, bei 402 mm 268,5°, bei 153 mm 230,4°, bei 34 mm 183,4°. — Die Löslichkeit der drei isomeren Dinitrobenzole, in den verschiedenen Lösungsmitteln vom Vf. bestimmt, entspricht dem Gesetze von CARNELLEY u. THOMSON, wonach die Löslichkeit abnimmt mit der Erhöhung von F. m-Dinitrobenzol l. sich in Methyl-, Äthyl- und Propylalkohol in zweimal so großer Menge, als das o-Dinitrobenzol, und ist neunmal löslicher, als die p-Verb. Das Lösungsvermögen der genannten Alkohole vermindert sich jedoch mit ihrem Molekulargewicht; das gleiche gilt für Benzol und Toluol. — Die drei Dinitrobenzole sind mit Wasserdämpfen flüchtig; auch hierfür werden Zahlen angegeben.

Die Einw. von kautischen Alkalien — Kochen von 20 g m-Dinitrobenzol mit 20 g NaOH u. 200 g W. — bewirkt Entwicklung von NH₃, Bildung von *Dinitroazoxybenzol*, F. 143°, und Nitrit. — Das p-Dinitrobenzol ist nicht, wie HEPP mitteilt, indifferent gegen siedende Alkalien, im Gegenteil bewirken schon verd. Laugen nach und nach den Abbau der p-Verb. Vf. hat mit Alkalihydraten in verschiedener Konzentration operiert; die Resultate fielen dabei ebenfalls verschieden aus. 20%ige Natronlauge ergab neben Natriumnitrophenolat ein rotbraunes, amorphes Pulver, wahrscheinlich das entsprechende Azoxyderivat. — Mit steigenden Konzentrationen von 5 bis 10% Alkali verlief die Rk. nach der Gleichung:



Mit k. Natronlauge in verschiedener Stärke wandelt die p-Verb. sich nach und nach, um so schneller, je konzentrierter das Alkali, in *Dinitroazoxybenzol* (1.4, 1.4) um; F. 211°.

Alkoholate der Alkalien führen das o-Dinitrobenzol in o-Nitroanisol u. o-Nitrophenetol über. — Die alkoholische Lsg. von m-Dinitrobenzol kann man leicht durch Kochen mit Alkali unter verschiedenen Bedingungen in Dinitroazoxybenzol verwandeln. Diese Umwandlung geht mit guter Ausbeute bei ca. 50° vor sich; Methylalkohol giebt das gleiche Resultate ohne die vielen Nebenprodd. p-Dinitrobenzol reagiert ebenfalls leicht auf alkoh. Natriumhydrat; man erhält dabei, je nachdem man Methyl- oder Äthylalkohol anwandte, p-Nitroanisol, bezw. p-Nitrophenetol. — Alkohol. NH₃ giebt mit m-Dinitrophenol selbst bei 250° keine Reaktion, auf p-Dinitrophenol fängt die Reaktion erst bei 150° an, bei 170° ist die Zers. in 6 Stunden vollendet. Als Produkte erhält man bei methylalkohol. NH₃ wieder p-Nitranisol, bei äthylalkohol. NH₃ p-Nitrophenetol. — Von den Halogenen bildet Chlorgas, durch geschmolzenes o-Dinitrobenzol geleitet, vor allen Dingen Dichlorbenzol; analog verläuft der Prozeß bei der m-Verb.; hier wurde aber noch m-Chlornitrobenzol, F. 45°, gewonnen. Beim p-Dinitrobenzol wurde nur die Bildung von p-Chlornitrobenzol beobachtet. Das Chlor substituiert also direkt eine Nitrogruppe, ohne daß die Substitution sich auf den Wasserstoff überpflanzt. — Das Brom wirkt nicht so leicht auf die drei Isomeren ein, wie das Chlor; die Substitution der zweiten NO₂-Gruppe verläuft schwieriger, u. mitunter ist auch eine Substitution des Wasserstoffs damit verb. — Jod bildet vorzugsweise aus der o-Verb. o-Jodnitrobenzol, beim m-Dinitrobenzol scheint sich die Substitution mitunter noch auf die Wasserstoffe zu erstrecken, bei der p-Verb. wurde vorzugsweise p-Jodnitrobenzol nachgewiesen. (Forts. folgt.) (Rec. trav. chim. Pays-Bas 13. 101—47. 16/8. [Mai.] Amsterdam. Marine-Lab.)

PROSKAUER.

C. A. Lobry de Bruyn u. F. H. van Leent, *Über das symmetrische Trinitrobenzol u. Dinitrophenol*. In Verfolg einer früheren Arbeit von BRUYN (92. II. 696),

in der die leichte Umwandlung des sym. Triinitrophenol beim Erhitzen mit methylalkoh. Lsg. von Natriumhydrat in Dinitroanisol dargethan wurde, haben Vff. die Umwandlung des Trinitrobenzols und Dinitrophenols studiert. Zur Darst. des Trinitrobenzols 1.3.5 wurde die H₂PP'sche Vorschrift mit kleinen Abänderungen angenommen. Die Verb. schm. bei 122° (das Trinitrobenzol 1.2.4 bei 57,5°). Beim Kochen derselben mit 10% iger Sodalslg. erhält man Krystalle, F. 185° C., welche

$$(\text{NO}_2)_3\text{C}_6\text{H}_3-\text{N}-\text{N}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_3$$

sich als diejenigen des *Tetranitroazobenzols*, heraus-

stellten; die Verb. ist explosiv. Die Lösung der Reaktionsmasse enthält noch Nitrit und giebt beim Ansäuern einen braunen, amorphen Nd., der aber nicht weiter gereinigt werden konnte; mit Ä. konnte das sym. Dinitrophenol ausgezogen werden. Mit kaust. Alkali verläuft die Rk. analog wie mit dem Carbonat.

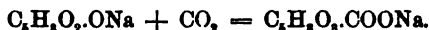
Das sym. Dinitrophenol kann man leicht in *Dinitrophenetol* 1.3.5, in der nämlichen Weise mittels Natriumäthylats überführen, wie durch Methylalkoholat in den Dinitrophenolmethylester. Die reduzierende Kraft des Natriumäthylats indessen ist viel kräftiger, wie diejenige des Natriummethylats. Das Dinitrophenetol 1.3.5, schm. bei 90°.

Alkoh. NH₃ l. Trinitrobenzol mit braunroter Farbe; bei gewöhnlicher Temperatur mehrere Tage zusammengelassen, gewinnt man ein braunrotes Pulver mit metallisch-grünem Reflex, welches nicht völlig rein erhalten werden konnte. Das asymmetrische Isomere 1.2.4 zers. sich schnell mit alkoh. NH₃ unter Bildung von Nitrit, während die sym. Verb. nur eine langsame Zers. erfährt. Die Schnelligkeit der Substitution hängt also von der Gruppenstellung ab. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 13. 148—54. 16/8. [Juni.] Amsterdam. Marinelab.) PROSKAUER.

L. Lederer, *Eine neue Synthese von Phenolalkoholen*. (Vorl. Mitt.) Die neue Synthese beruht auf der Anlagerung von Formaldehyd an Phenole, welche gelingt, wenn bei der Wahl der Kondensationsmittel die große Veränderlichkeit der Phenolalkohole berücksichtigt wird. Die Alkoholgruppe tritt vorzugsweise in o- u. p-Stellung ein. So wurden bisher synthetisch dargestellt: o- und p-Oxybenzylalkohol, F. 86°, bezw. 110°. Oxymethylbenzylalkohole der Stellungen (1,2), F. 40°, (1,3), F. 110° und (1,4), F. 107° und 133°, (1,5,2)-Oxymethylpropylbenzylalkohol, F. 86°, und (1,2,4)-Oxymethoxyallylbenzylalkohol, F. 37°. (J. pr. Chem. 50. 223—26. 8/8.) FROMM.

Hugo Schiff, *Indirekte Analyse*. Vf. giebt einen Auszug aus einer Arbeit, die er im Jahre 1858 (LIEBIG's Ann. 105. 219) über diesen Gegenstand veröffentlicht hat. (Gaz. chim. ital. 24. II. 30—36. 31/7. Florenz.) SACHSSE.

A. Peratoner u. R. Leone, *Synthese der Comensäure und die Chloropyromeconsäure*. Vff. stellten zunächst die Pyromeconsäure durch Erhitzen der Meconsäure dar. Die Pyromeconsäure kann von der unverändert gebliebenen Meconsäure u. der gleichzeitig entstehenden Comensäure durch ihr Verhalten gegen Chlf. getrennt werden, in dem Meconsäure und Comensäure vollständig unl. sind, während Pyromeconsäure ll. ist. Die Pyromeconsäure, C₈H₄O₆, schm. im ganz reinen Zustande bei 117°, es genügen aber schon Spuren von Comensäure, um den F. auf 119—120° zu erhöhen. Durch Einw. von Kohlensäure auf Na-Pyromekonat, C₈H₄O₆Na, liefs sich etwas Comensäure in geringer Menge darstellen:



Läfst man Sulfurylchlorid auf Pyromeconsäure einwirken, so erhält man *Mono-chlorpyromeconsäure*, C₈H₄O₆Cl, in langen Nadeln, die bei 181° schm., sich aber schon weit unter dieser Temperatur verflüchtigen. (Gaz. chim. ital. 24. II. 75—85. 31/7. Catania.) SACHSSE.

R. von Rothenburg, *Über Phenylisoxazonimid*. Vf. erkennt an, daß P. S. BURNS (93. I. 567) vor ihm die richtige Deutung der Konstitution des Phenylisoxazonimids gegeben habe. (J. pr. Chem. 50. 231. 9/8. [18/7.] Berlin.) FROMM.

Jos. Pokorný, *Fabrikation von o-Nitranilin*, $C_6H_4.NH_2(1).NO_2(2)$. Das Prinzip des Verfahrens ist, Acetanilid bei hoher Temperatur zu nitrieren und die entstandenen Nitraniline mit Benutzung des Unterschiedes in der Dissociation ihrer Salze in W. zu trennen. Das Verfahren ist folgendes: Man l. 40 g Acetanilid nach u. nach in 80 kg H_2SO_4 von 66° B., wobei man gut umrührt. Die Temperatur der Fl. steigt dabei rasch und darf 50° nicht übersteigen. Zur Nitrirung benutzt man ein Gemisch, das 36 kg HNO_3 von 36—37° B. + 40 kg H_2SO_4 von 66° B. enthält. Man läßt dieses Gemisch langsam in die Lsg. des Acetanilids fließen. Während der Nitrirung wird abgekühlt, um die Temperatur zwischen 40—50° zu erhalten. Man setzt das Abkühlen und Umrühren so lange fort, bis das Thermometer regelmäßig fällt. Am folgenden Tage gießt man in die ungefähr 200 kg wiegende Fl. noch 200 l h. W., wodurch ein gelblicher Nd. entsteht, der aus p- und o-Nitracetanilid besteht. Um dieses Gemisch zu desacetylieren, erhitzt man es mit Wasserdämpfen oder auf dem Wasserbade bis zur vollständigen Lsg. des Nds. Man läßt die Fl. auf 50° erkalten und gießt sie auf 200 kg Eis unter gutem Umrühren aus. Es entsteht ein aus o-Nitranilin bestehender Nd., der filtriert, gewaschen und ausgepresst wird. Die Mutterlaugen, die das p-Nitranilin enthalten, werden mit 180 kg Natronlauge von 36° B. unter Abkühlung mit Eis gefällt. Man erhält 25% o-Nitranilin neben 60%, p-Nitranilin. (Bull. de la Soc. Indust. de Mulhouse 1894. 280—84. Juli.) SACHSSE.

Br. Lachowicz, *Zur Einwirkung der Anilinbasen auf Benzoin*. Vf. berichtet Irrtümer seiner früheren Arbeit (93. II. 324), welche durch Verwechslung von Analysen entstanden sind. Die als Benzoindiderivate der Anilinbasen beschriebenen Verbb. sind nicht intermediäre Produkte, vielmehr *Diphenylindole* (vergl. JAPP und MURRAY 93. II. 1093 und BISCHLER und FREEMAN 93. II. 267). Aus HCl-Anilin und Benzoinanilid entsteht also α - β -Diphenylamilindol, F. 125°. Dieselbe Verb. entsteht bei Verwendung von HCl-p-Toluidin neben α - β -Diphenyl-p-toluindol, F. 155°. (Monatshefte f. Chemie 15. 402—3. 31/7. [7/6.*.]) FROMM.

S. Hoogewerff und W. A. van Dorp, *Über substituierte Isoimide der Phtalsäure*. Anschließend an ihre früheren Arbeiten über Isoimide der Camphersäure (93. I. 566; II. 74) berichten Vff. über das *Phtalmethylisoimid* und das *Phtalbenzylisoimid*. Beide bilden sich ganz analog den Isoimiden der Camphersäuren durch Einw. von Acetylchlorid auf Phtalmethylamin-, bzw. Phtalbenzylaminsäure. Vff. entwickeln ferner die Gründe, weshalb sie den Isoimiden die asymmetrische Formel

$$R \begin{cases} \text{C}=\text{NR} \\ >\text{O} \\ \text{C}=\text{O} \end{cases}$$
 zuerteilt haben. Diese Gründe lassen sich besonders durch die Vorgänge bei der Bildung der Isoimide der Camphersäure bestätigen. Die beiden Campher-methylaminsäuren besitzen die Konstitution:



erhitzt man sie mit Acetylchlorid, so entstehen zwei Campher-methylisoimide:

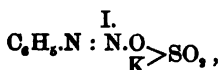


Das eine Imid haben die Vff. bereits beschrieben, das zweite werden sie bald gewinnen. Die Existenz der beiden Methylisoimide ist nur möglich, wenn die Gruppe NCH_3 darin an ein Atom C gebunden ist. Es existiert nur ein Imid von der Zus.

$C_6H_5 \cdot \begin{smallmatrix} CO \\ \diagup \diagdown \\ CO \end{smallmatrix} NCH_3$. Die nicht substituierten Isoimide scheinen sehr unbeständig zu sein; bisher ist es den Vf. nicht gelungen, sie zu erhalten. Sie existieren indessen in der Form ihrer Salze. Das Chlorhydrat der Verbb. ist ebenfalls zersetzlich, beständiger das Golddoppelsalz. Die Salze bilden sich bei Einw. von Acetylchlorid auf die nicht substituierten Amidosäuren, zersetzen sich aber zu $NH_4Cl + R \cdot \begin{smallmatrix} CN \\ \diagup \diagdown \\ COONH_4 \end{smallmatrix}$. Es vollzieht sich also hierbei eine analoge Rk., wie bei Einwirkung von NH_3 auf das Chlorid von Phthalylisoimid, wobei o-Cyanbenzoesäure sich bildet. Die Konstitution der Isoimide ergibt sich ferner noch aus ihrem basischen Charakter.

Es folgt die Darstellung des Phthalmethylisoimids und des Phthalbenzylisoimids; ihre Salze darzustellen, ist nicht gelungen. Die erste Verb. schm. bei 76,5–78,5°. W. führt sie in Phthalmethylaminsäure über. — Die Benzylverb., F. 81–82,5° C. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 13. 93–100. 16/8. [Mai.] Delft-Amsterdam.) PROSKAUER.

A. Claus, Über die beiden isomeren Formen des Diazobenzolkaliumsulfits (144). Vf. hält die fraglichen beiden Formen nicht für strukturentworfentlich und stereoisomer, wie HANTZSCH (Seite 324) annimmt. Es wird vielmehr vom Vf. das orangefarbene,



unbeständige Salz als kaliumsulfonsaures Diazobenzol (I.), die andere Verb. als Diazobenzolsulfonsaures Kalium (II.) angesprochen. (J. pr. Chem. 50. 239–40. 9/8. [18/7.] Freiburg i. B.) FROMM.

Vittorio Vincenzi, Hydrochinolin. Durch Reduktion des Chinolins mit Ammoniak und Zinkpulver erhielt KÖNIGS (Ber. 14. 100) ein Dihydrochinolin, das auch später von LELLMANN (89. II. 89) untersucht wurde. Vf. hat die Substanz nach der Methode von KÖNIGS ebenfalls dargestellt, findet aber, daß sie aus zwei Verbb. besteht, von denen die eine bei 172–174°, die andere bei 184–187° schm. (Gaz. chim. ital. 24. II. 97–100. 31/7. Bologna.) SACHSSE.

Ad. Claus und H. Howitz, Über β -Bromchinolin und γ -Bromchinolin (143). Das von CLAUS und COLLISCHONN durch direkte Bromierung des Chinolins dargestellte Monobromprod., welches bisher als γ -Bromchinolin angesprochen worden ist, ist nunmehr als β -Bromchinolin zu bezeichnen. Die Gründe dafür finden sich in folgenden Daten. Das Kynuren geht durch Behandlung mit PCl_5 in γ -Chlorchinolin, letzteres beim Erhitzen mit HCl wieder in Kynuren über. Erhitzt man Kynuren mit wenig mehr als der berechneten Menge PBr_5 nicht zu lange auf 120–130°, so entsteht neben einem Dibromchinolin, F. 82°, das wahre γ -Monobromchinolin, F. 25°, K. 270°, dessen Jodmethylat bei 265–270° schm. und bei der Oxydation mit Ferridcyanokallium kein krystallisierendes Chinolin liefert. Durch Erhitzen mit HCl auf 150° geht dieses Bromchinolin glatt in Kynuren über. Das oben erwähnte Dibromchinolin, F. 82°, wird als β - γ -Dibromchinolin angesprochen und geht beim Erhitzen mit HCl auf 200° in β - γ -Dioxychinolin, F. 340°, über. — Die Cinchoninsäure enthält ihr Carboxyl in γ -Stellung. Dieselbe wird über ihren Ester und ihr Amid, F. 181°, in γ -Amidochinolin, F. 70°, übergeführt. Bei dem Versuche, dieses Amidochinolin im konz. HCl zu diazotieren, entsteht statt der Diazoverb. direkt γ -Chlorchinolin, identisch mit dem aus Kynuren gewonnenen. Wird statt konz. HCl konz. HBr verwendet, so entsteht das bereits bekannte β -Brom- γ -amidochinolin, welches durch Diazotierung in H_2SO_4 in β -Bromchinolin übergeführt wird. Dies letztere erweist sich identisch mit dem von CLAUS und COLLISCHONN durch direkte Bromierung des Chinolins dargestellten Monobromprod., welches bisher als γ -Verb. angesprochen wurde. Die Diazotierung des γ -Amidochinolins gelingt bei Verwen-

dung von H_2SO_4 -Lsg., und das Diazoprod. läßt sich sowohl in Kynuren, als auch in das aus Kynuren gewonnene γ -Bromchinolin überführen. (J. pr. Chem. 50. 232—39. 9/8. [1/8.] Freiburg. i. B. Univ.-Lab.) FROMM.

A. Wunsch, Benzoylchinin. SCHÜTZENBERGER hat vor vielen Jahren durch Behandlung von Alkaloiden mit Benzoylchlorid Derivate dargestellt, von denen das Benzoylchinin aber nur amorph als Harz erhalten wurde. Vf. hat den Versuch mit reinem Chinin, wie es jetzt im Handel leicht zu haben ist, wiederholt und hat damit ein krystallisiertes *Benzoylchinin*, $C_{30}H_{22}(C_6H_5CO)N_2O_2$, erhalten. Dasselbe bildet farblose Prismen, die sich nicht in W., wohl aber in A., PAe., Chlf. und ähnlichen Mitteln leicht lösen und bei 139° schm. Mit Kali zers. sich das Benzoylchinin nur langsam, wenn man es damit im Wasserbade erhitzt. Durch die Einführung von Benzoyl ist die Base schwächer als das Chinin geworden, sie wirkt nicht mehr auf Phenolphthalein und bläut auch nicht mehr gerötetes Lackmus. Alle Salze, selbst die basischen Salze haben eine saure Rk. gegen Lackmus. Das Benzoylchinin bildet zwei Reihen von Salzen, einmal basische Salze, die sehr beständig sind u. aus einem Mol. der zweisäurigen Base und einem Mol. einer einbasischen Säure bestehen, und zweitens neutrale Salze, die die doppelte Menge Säure enthalten und von W. teilweise zers. werden. Vf. beschreibt verschiedene dieser Salze mit anorganischen und organischen Säuren. (C. r. 119. 407—9. [13/8.]) SACHSSE.

Gärungschemie und Bakteriologie.

J. Effront, Die Bildung der Bernsteinsäure u. des Glycerins bei der alkoholischen Gärung. Gewöhnlich entgehen 6%, des Zuckers der Umwandlung in Alkohol und CO_2 nach der gewöhnlichen Gärungsgleichung. Die Umwandlung dieser 6% in accessorigen Prodd. (Bernsteinsäure u. Glycerin) erfolgt nach folgender Gleichung:



Das Verhältnis dieser accessorigen Produkte ändert sich nach gewissen Bedingungen u. ist in verschiedenen Zeiten der Gärung verschieden. Anfangs schwach, wächst die Menge der accessorigen Produkte in dem Maße, wie die Gärung fortschreitet, und dieses Wachstum erreicht in den letzten Phasen der Gärung, wo das Gärungsvermögen der Hefe aus Mangel an Nährstoffen fast erschöpft ist, sein Maximum. Man kann also annehmen, daß die Bildung jener Prodd. mit der Schwächung der Hefe in jenem Zeitpunkte im Zusammenhange steht. Diese Auffassung steht auch im Einklange mit den Thatsachen bei Hefen, die mit Fluorverbb. gezüchtet worden sind. Wenn durch diese Verbb. die Hefe gestärkt u. ihr Gärungsvermögen erhöht wird, so sind diese Hefen in der Lage gewöhnlicher Hefen zu Anfange der Gärung, d. h. durch das starke Gärungsvermögen wird die Bildung accessoriger Prodd. möglichst verzögert. (C. r. 119. 92—93. [2/7.*]) SACHSSE.

J. Effront, Anpassung von Fermenten an Antiseptica. Vf. hat in seiner letzten Arbeit (S. 259) gezeigt, daß mit der Anpassung der Bierhefen an die Fluorverbb. eine Änderung in der chemischen Arbeit dieser Organismen verbunden ist. Die sekundäre Gärung, die in der Spaltung des Zuckers in Glycerin und Bernsteinsäure besteht, vermindert sich nach und nach, je mehr sich die Hefen den antiseptischen Fluorverbb. anpassen, und dafür beschränkt sich die chemische Arbeit fast ausschließlich auf die Umwandlung von Zucker in A. und CO_2 . Vf. hat nun geprüft, ob andere Fermente durch Anpassung an Fluorverbb. ähnliche Veränderungen erfahren, und hat dazu das Milchsäure- und das Buttersäureferment gewählt. Auch hier ließen sich dieselben Thatsachen beobachten, wie bei den Bierhefen, nämlich

beträchtliche Verminderung im Reproduktionsvermögen der Fermente, dafür aber beträchtliche Steigerung im Gärungsvermögen. Genauere Angaben lassen sich indes zur Zeit noch nicht machen. Dagegen liefs sich die Änderung in der chemischen Arbeit leicht bei *Mycoderma aceti* verfolgen. Dieselbe besteht darin, dafs in dem Mafse, wie das Ferment gegen die antiseptischen Fluorverbb. widerstandsfähiger wird, die Oxydation sich mehr und mehr der Gleichung:



nähert, d. h. also, dafs auf dieselbe Menge A. immer weniger u. weniger Essigsäure gebildet wird. (C. r. 119. 169—72. [9/7.]) SACHSSE.

Alfred Jörgensen, *Hansen's System der reinen Hefekultur*. Gerade wie HANSEN's System in seiner einfachen Gestalt in 10 Jahren seinen Weg in die Gärungsindustrie des Kontinents gefunden hat und überall gute Resultate giebt, so hat es auch die Probe in den englischen Brauereien bestanden und hat ein verbessertes Produkt gegeben. Da es wissenschaftlich und praktisch bewiesen ist, dafs es wirklich die reine Hefe einer einzigen Spezies ist, die diese Resultate gegeben hat, so ist nicht die leiseste Notwendigkeit vorhanden, eine komplizierte Modifikation des Systems anzunehmen. (Transact. Inst. Brewing London 7. 227—47. Sep.) SACHSSE.

E. Duclaux, *Methoden zur Prüfung des Trinkwassers. Eine kritische Übersicht*. Bei der Unters. des Keimgehaltes eines W. mittels des Plattenverfahrens kommt es nach REINSCH auf die Alkalität der Nährgelatine an; in einer Gelatine mit 0,2% Sodagehalt kommen die meisten Bakterien aus dem Wasser zur Entwicklung. Alle Zählungen sind aber nur approximative, weil man niemals aus dem W. alle Keime zur Kolonienentwicklung bringen kann. Deshalb hat man sich, wie MIGULA, dazu geneigt, aus dem Vorkommen, bezw. der Anzahl der Arten von Bakterien, die auf der Gelatineplatte wachsen, einen Schlufs auf die hygienische Beschaffenheit des W. zu ziehen. Aber auch dieses Verfahren ist, wie das vorige, kein ganz exaktes, weil vielleicht gerade diejenigen Bakterienspezies, welche uns ein Urteil über die Beschaffenheit des Wassers liefern, auf der angewandten Gelatine nicht zur Entwicklung gelangen können. Das Wachstum ist von den verschiedensten Bedingungen abhängig, die sich bei den Verss. nicht immer vorfinden. Zu den Bakterienarten, welche man als Index für eine Verunreinigung des Wassers mit Fäkalstoffen ansieht, gehört das Bacterium coli com. Ob aber dieses Bacterium in der That als ein für die Beurteilung des W. so wichtiges angesehen werden mufs, ist mehr wie fraglich. Man findet die Coliarten auf den verschiedensten Nahrungs- und Genufsmitteln des Menschen vor, so dafs sein Vorkommen im Darm als ein naturgemäfses erscheinen mufs; auch hat man es oft in W. gefunden, welches vor Verunreinigungen mit Dejektionen geschützt ist, und man kann es daher auch als *Bacillus aquae* bezeichnen. Sein Vorkommen im Darminhalte läfst sich demnach ebenso gut durch den Genufs des Wassers erklären. Dadurch verliert das Bacterium coli seine Wichtigkeit für die Wasserbeurteilung.

Bei der Beurteilung des W. kommen drei Momente in Betracht: das geologische, chemische u. bakteriologische. Die lokale Besichtigung des Ortes ist ein unbedingtes Erfordernis bei der Wahl des Trinkwassers, besonders für die Versorgung eines Ortes. An der Hand von Karten, welche die geologische Beschaffenheit des Quellen- und Grundwasserbodens darthun, von Bohrungen und dergleichen mehr wird man bei der Quellwasser- und Grundwasserversorgung ein besseres Urteil über die Wasserqualität zu fällen im stande sein, als wenn man das Wasser entnimmt und untersucht. Die Kenntnis des Ortes, woher das W. stammt, wird die chemische und bakteriologische Analyse erst zu deuten lehren.

In chemischer Beziehung werden wir auf den Gehalt des W. an organischen

Stoffen Wert zu legen haben. Dieselben sind ein Zeichen, daß das reine, von organischen Substanzen freie Grundwasser Zuflüssen oberirdischer Abstammung ausgesetzt ist. Daneben kann die Bestimmung des Albuminoidstickstoffes, der salpetrigen Säure und Salpetersäure wichtige Aufschlüsse geben. Beim Auffinden des Ammoniaks und der salpetrigen Säure muß man sich die Frage vorlegen, woher dieselben stammen. Salpetersäure allein zeigt uns bakteriische Umsetzungen an, welche bereits ihr Ende erreicht haben. Ein W., welches organische Stoffe enthält, besitzt immer etwas H_2S und einen Überschufs von CO_2 . Ist der O_2 -Gehalt gering, oder fehlt ein solcher ganz, so ist auch CO_2 nicht vorhanden (?). Die Verschiedenheit der festen Stoffe oder Gase liefert wichtige Dokumente, um sich die Geschichte des Wassers zu konstruieren.

Vor der Ausführung der bakteriologischen Unters. wird man sich über die lokale Abstammung des W. erst informieren müssen, hierbei aber auch meteorologische Verhältnisse nicht vernachlässigen dürfen. Man muß auf alle mögliche Weise zu ermitteln suchen, welchen Verunreinigungen das zu untersuchende W. von seinem Ursprung bis zur Entnahme ausgesetzt gewesen ist. Man muß sich fragen, ob eine Vermehrung der Keime im W. durch den Regen oder durch Trockenheit veranlaßt werden kann, ob die Quelltemperatur eine Rolle dabei spielt, ob eine intermittierende Verunreinigung mit Oberflächenwasser vorhanden ist und dergl. mehr. Grenzzahlen für den Keimgehalt eines Wassers anzugeben, ist nicht zulässig. (Ann. Inst. PASTEUR 8. 514—27.) PROSKAUER.

E. Leclainche, *Über eine neue Septikämie bei den Ringeltauben*. Als Erreger einer in St. Jean-de-Luz im Jahre 1893 unter den Tauben aufgetretenen Epidemie wurde ein der Hühnercholera in der Form ähnlicher Bacillus festgestellt. Derselbe fand sich in großer Menge in der Milz, der Galle und den Nieren vor und wurde auch auf der Oberfläche der entzündeten Schleimhäute des Darmes beobachtet; ein Wachstum findet auf allen gebräuchlichen Nährmedien statt. Tauben und Kaninchen sind sehr empfindlich gegen den Bacillus, Meerschweinchen reagieren darauf bei subkutaner Einverleibung. Das Bacterium behält seine Virulenz auf den Nährböden lange bei und wird durch Erhitzen auf 60° in 5 Minuten getötet. Die Erscheinungen, welche es beim Tier hervorbringt, berechtigen dazu, es zur Gruppe der hämorrhagische Septikämie hervorrufenden Mikroben zu zählen. (Ann. Inst. PASTEUR 8. 490 bis 494. Toulouse.) PROSKAUER.

Physiologische Chemie.

N. Berestnew, *Fermentative Eigenschaften des Blutes und des Eiters*. Die an Leukämischen gemachten Unters. des Vfs. über das Fermentationsvermögen des Blutes außerhalb der Gefäße, sowie dasjenige des Eiters haben ergeben, daß die Fähigkeit des Blutes, auf Eiweißstoffe einzuwirken (im Glase), Stärke und Zucker zu invertieren, löslichen Fermenten zukommt, welche sich in den zerfallenen Leukozyten befinden. Das Ferment des Blutes und Eiters ähnelt dem Trypsin. (Arch. sc. biol. 3. 40—52. Moskau.) PROSKAUER.

M. Arthus und A. Huber, *Darstellung von Oxyhämoglobinkrystallen*. Frisches oder defibriniertes Hunde-, Pferde-, Katzen- oder Meerschweinchenblut wird mit dem gleichen Volum einer 2%igen NaF-Lsg. versetzt und stehen gelassen. Nach einigen Tagen lösen sich die abgesetzten Blutkörperchen allmählich im Serum, resp. Plasma auf, und es bildet sich eine reichliche Krystallisation von Oxyhämoglobin. Die Krystalle sind groß u. scharf begrenzt. (Cr. Soc. de Biologie 1893. 970; Centr.-Bl. f. Physiol. 8. 278. 30/6.) SACHSSE.

Fr. Schenk, *Der Zuckergehalt des Blutes nach Blutentziehung*. Nach den Angaben von CLAUDE BERNARD und v. MERING nimmt der Zuckergehalt des Blutes nach Blutentziehung zu. Die Versuche, die Vf. darüber angestellt, liefern eine Bestätigung dieser Angaben, zeigen aber außerdem noch, daß der Einfluß der Blutentziehung auf die Vergrößerung des Zuckergehaltes des Blutes um so geringer ist, je größer von Anfang an der Zuckergehalt des Blutes war. Die Eröffnung der Bauchhöhle durch einen Schnitt in der Linea alba hatte keinen wesentlichen Einfluß auf den Zuckergehalt des Blutes. Die Zunahme des Zuckergehaltes des Blutes nach der Blutentziehung braucht zu ihrem Entstehen Zeit, tritt also erst nach einigen Stunden nach derselben ein und verschwindet ebenso im Verlaufe einiger Stunden wieder. Das Blut wird nicht so mit Zucker überladen, daß Glykosurie auftritt. Der Zucker entsteht in der Leber, nach Abbindung der Leber bleibt also die Zucker vermehrung nach Blutentziehung aus, u. es erfolgt im Gegenteil eine Verminderung des Zuckergehaltes des Blutes. Das Verschwinden von Blutzucker nach der Ausschaltung der Leber ist schon von mehreren Autoren beobachtet, und die Verss. des Vfs. liefern also eine Bestätigung dieser älteren Angaben.

Namentlich SERGEN glaubt, daß das Verschwinden des Blutzuckers nach der Ausschaltung der Leber durch die Verbrennung desselben in den Geweben bedingt sei. Indes scheint diese Erklärung dem Vf. in seinem Falle unzulässig, indem eine andere Vermutung nahe liegt. Es braucht der geringere Zuckerverlust des Blutes nach der Blutentziehung nicht auf einem Verbräuche des Zuckers zu beruhen, sondern er kann einfach dadurch bedingt sein, daß das Blut eine andere Konzentration angenommen hat, daß es verdünnt worden ist. Das Material, aus dem der Zucker entsteht, der nach Blutentziehung an das Blut abgegeben wird, ist vermutlich das Glykogen der Leber. Bei Tieren, bei denen man durch Hunger das Glykogen zum Schwinden gebracht hat, ist die Zuckervermehrung bedeutend geringer.

Die Wirkung der Substanzen, nach deren Eingabe der Glykogengehalt der Leber wächst, kann bekanntlich auf verschiedene Ursachen zurückgeführt werden. Die Substanzen können die Glykogenbildung fördern, sei es, daß aus ihnen selbst Glykogen gebildet wird, sei es, daß sie die Leberfunktion anregen. Oder sie können auch den Glykogenverbrauch dadurch hemmen, daß sie an Stelle des Glykogens verbrannt werden, oder daß sie die Bildung von Zucker aus Glykogen in der Leber hemmen. Ob einer Substanz die zuletzt erwähnte Wirkungsart zukommt oder nicht, läßt sich nun einfach in folgender Weise untersuchen. Man giebt einem Kaninchen die betreffende Substanz ein und stellt nach einiger Zeit mit dem Tiere einen Vers. über die Zuckerbildung nach Blutentziehung an. Da wird sich nun zeigen, ob die Anwesenheit der Substanz im Körper die Zuckerbildung beeinflusst oder nicht. Eine Substanz, der solche hemmende Wirkung auf die Zuckerbildung zugeschrieben wird, ist das Glycerin. Da erschien es nun von Interesse, festzustellen, ob auch die Zuckervermehrung nach Blutentziehung nach Eingabe von Glycerin ausbleibt. Nach dem Ausfall des Vers. hat indes Vf. allen Grund, zu behaupten, daß die Eingabe von Glycerin keinen wesentlichen Einfluß auf die Zunahme des Zuckergehaltes des Blutes nach Blutentziehung hat. Eine andere Substanz, die nach RÖHMANN größeren Glykogengehalt der Leber bewirkt, ist das kohlensaure Ammoniak, u. Vf. hat daher auch damit einen Vers. gemacht, der vermuten läßt, daß das Ammoniak nicht nur die glykogenbildende Funktion der Leber, sondern auch die zuckerbildende zu erhöhter Thätigkeit anregt, die erste freilich mehr als die letzte, so daß ein größerer Glykogengehalt resultiert. (PFLÜGER's Arch. 57. 553—72. 9/8. Würzburg. Physiol. Institut.)

SACHSSE.

N. P. Schierbeck, *Aufreten von Kohlensäure im Magen*. Die Verss. bestätigen die Thatsache, daß der Mageninhalt fortwährend eine gewisse Menge von CO₂ ent-
VI. 2.

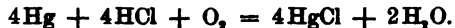
hält. Zugleich wird die Ansicht gestützt, daß diese CO₂ ein direktes Produkt der Tätigkeit der Drüsenzellen sei, indem eine Einw. auf die CO₂-Spannung im Magen vom Blute aus durch Einspritzung von Pilokarpin und Nikotin gelang. Nikotin setzte eine bestehende hohe CO₂-Spannung stark herab, während Pilokarpin die niedere Spannung im leeren Magen in einigen Fällen zu steigern vermochte. Die CO₂-Produktion im Magen dauert nach Durchschneidung beider Nervi vagi am Halse noch einige Zeit fort. (Skand. Arch. f. Physiol. 5. I. 1; Centr.-Bl. f. Physiol. 8. 282. 30/6.) SACHSSE.

P. A. Levene, *Die zuckerbildende Funktion des Nervus vagus*. Durch Experimente an normalen und an hungernden Tieren stellt Vf. fest, daß die Reizung des N. vagus eine relative Vermehrung des Zuckers in der Leber normaler wie hungernder Tiere hervorruft. Die Quantität des Glykogens (Gesamtkohlehydrate) nimmt durch diese Reizung bei normalen Tieren ab, bei hungernden nicht. Unter Berücksichtigung der Ausführungsverhältnisse kommt Vf. zu dem Schlusse, daß in der hungernden Leber bei Reizung des N. vagus eine Zunahme der Gesamtkohlehydrate eintritt. Während die Reizung des peripherischen Endes des N. vagus die Zuckerproduktion in der Leber steigert, erzeugt die Durchschneidung des N. vagus kein Verschwinden des Zuckers im Organismus. (Centr.-Bl. f. Physiol. 8. 337—40. 11/8. [24/7.] New-York. Dept. of Physiol. of Columbia Coll. at the Coll. of Physicians and Surgeons.) FROMM.

Pharmazeutische Chemie.

E. Burcker, *Beständigkeit von Sublimatlösungen*. Die Legg. wurden mit gewöhnlichem W. bereitet und mit geringen Mengen von Salzsäure oder Weinsäure versetzt. Ausserdem wurde untersucht, ob Indigkarmin, mit dem man solche Legg. zu färben pflegt, auf sie eine zersetzende Wirkung hat. Vf. fand, daß Legg., die in 1000 ccm 1 g Sublimat enthielten, und denen man 5 ccm HCl, D. 1,115, oder 0,5 g Weinsäure pro Liter zugesetzt hatte, nur unbedeutende Veränderungen in bezug auf ihren Hg-Gehalt erfahren, wenn man sie an Licht und Luft aufbewahrt, daß sie aber unveränderlich sind, wenn man sie diesem doppelten Einflusse entzieht. Auch Indigkarmin hat auf Legg. von Sublimat in destilliertem Wasser keinen zersetzenden Einfluß, selbst wenn man die Legg. dem Lichte aussetzt. (C. r. 119. 340 bis 342. [30/7.].) SACHSSE.

Edward Divers, *Fabrikation von Kalomel in Japan*. Die Materialien sind Quecksilber, das aus Europa bezogen wird, und Seesalz. Das Erhitzen geschieht in Öfen u. Tiegeln, deren Konstruktion ausführlich beschrieben u. durch Abbildungen auf zwei Tafeln erläutert wird. Der Kalomel wird durch die Rk. zwischen Quecksilberdämpfen, Salzsäure u. dem Sauerstoff der Luft erzeugt, die reichlich Zutritt hat:



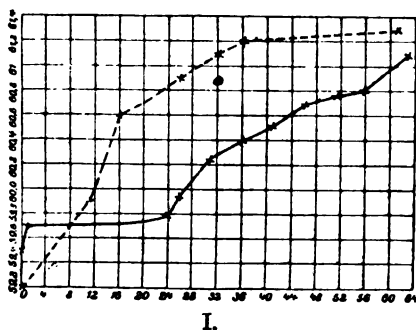
Die Quelle der Salzsäure ist jedenfalls das Magnesiumchlorid des Seesalzes, das, in einer feuchten Atmosphäre erhitzt, zum Teil in Magnesia und Salzsäure zerfällt. (Journal of the Coll. of Sc. imper. University Japan 7. I. 1—13. Tokio.) SACHSSE.

O. Schweissinger, *Verhalten von Jodoform zu Kalomel*. HgCl₂ u. CHJ₃ setzen sich beim längeren Stehen vollständig in Chlf. und HgJ₂ um. Die Mischung wird in eine rote Masse verwandelt, in der weder HgCl₂, noch CHJ₃ zu entdecken sind. (Dies Verhalten wurde bereits eingehend von A. DRESCHER, 89. 722, studiert; eine Arbeit über das Verhalten des CHJ₃ zu Hg-Salzen lieferte A. SCHNEIDER, 89. 711.) (Pharm. Centr.-H. 35. 455. Dreden. Johannesapotheke.) HEFFELMANN.

A. Petit und M. Polonowsky, Zur Kenntnis und Prüfung der glycerinphosphorsäuren Salze. Die Salze der Glycerinphosphorsäure, welche in neuerer Zeit therapeutische Wichtigkeit erlangen, werden nach Vff. am vorteilhaftesten folgendermaßen dargestellt. 1 kg vorgewärmtes, konz. Glycerin wird in kleinen Portionen mit 1 kg wasserfreier Metaphosphorsäure versetzt, einige Stunden im Ölbad erwärmt u. noch warm in kaltes W. gegossen. Die Lsg. wird mit Kalkmilch oder Barytwasser übersättigt, filtriert, das Filtrat mit CO_2 behandelt u. abermals filtriert. Das Filtrat wird nach dem Eindunsten mit starkem A. von überschüssigem Glycerin befreit. Die anderen Salze werden durch doppelte Umsetzung erzeugt. Die *Glycerinphosphorsäure*, $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_8 - \text{PO} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$, ist zweibasisch, im freien Zustande ziemlich unbeständig, ihre sauren Salze sind weniger beständig als die neutralen. Die Lsgg. sämtlicher Salze werden durch Bleiacetat gefällt, der Nd. ist wl. in Essigsäure, ll. in HNO_3 , l. in Ammonacetat. Magnesiamixtur, Ammonmolybdat und Uranacetat reagieren nicht auf die Salze der Glycerinphosphorsäure. Die Ggw. von viel HNO_3 kann indessen die Säure zerlegen, so daß mit Ammonmolybdat zuweilen Fällungen eintreten. Das Calciumsalz giebt mit Uranacetat nach einigen Minuten eine gallertartige Masse, vermutlich eine additionelle Verb. Die meisten Salze der Glycerinphosphorsäure enthalten Krystallwasser, die Alkali- und Erdalkalisalze gehen beim Glühen in Pyrophosphate über. Zur Prüfung der Salze sind nötig die Bestimmungen der Feuchtigkeit, des Glührückstandes und der Phosphorsäure. (Chem.-Ztg. 18. 1192—93. 4/8.)

FROMM.

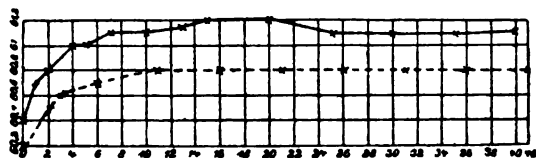
Julius Thilo, Zur Chloroformfrage. Vf. nahm mit zwei der teureren Chloroformsorten des Handels, Chloroform. Salamon und medicinale Pictet Destillationen zur genauen Ermittlung der Siedepunkte vor. Die eine Destillation wurde mit dem Chlf. vorgenommen, wie es war, die andere, nachdem es vom A. befreit worden war. Sie geschah mit 250 g in einem Kolben mit Kugelrohr von 1 m Länge. An dem herausragenden Teile trug das Thermometer, welches bis zum Teilstrich 10° im Chlf.-Dampfe steckte, ein zweites Thermometer zur Feststellung der Temperatur des Quecksilberfadens. Die Siedepunktangaben wurden korrigiert. Das Ansteigen des Thermometers wurde nach der Zeit registriert und die KK. in Kurven aufgetragen. Kurve I zeigt den Verlauf der Dest. Die punktierte Kurve ist diejenige von Chlf.-Pictet, die ununterbrochene von Chlf. Salamon. Beide Kurven sind auf einem Ordinatensystem untergebracht, wobei die die Zeit vorstellende Abscisse für beide Kurven von 0 ausgeht. Ein Teilstrich = 2 Minuten auf der Abscisse, $0,1^\circ$ auf der Ordinate.



I.

Die Kurve des Chlf. Pictet nähert sich einer regelmäßig aufsteigenden krummen Linie. Der Beginn der Kurve von Chlf. Salamon liegt um $0,3^\circ$ höher und zeigt ge-

wisse Unregelmäßigkeiten in ihrem Verlaufe. Es scheint, als ob bei 59,7—59,8 bei letzterem Chlf. ein Körper destilliert, welcher mit Chlf. in einem gewissen konstanten Verhältnisse übergeht, was der reine A. bekanntlich nicht thut.



II.

Den Siedepunktverlauf der beiden Chloroformsorten, nachdem sie vom A. befreit worden waren, zeigt Kurve II, worin wieder Chlf. Pictet ohne A. punktiert aufgetragen ist. Jeder Teilstrich bedeutet hier auf der Abscisse 1 Min., auf der Ordinate 0,1°. Die Stellen, an denen die Kurven durchkreuzt sind, bedeuten hier, wie in I, die Punkte, an denen Zeitnotizen gemacht wurden. Der Anfang der Kurve für Chlf. Salomon liegt bei 60,4°, der für Chlf. Pictet bei 60,2°. Die Distanz beider Kurven verläuft ziemlich konstant, und zwar zwischen 0,3—0,4°. Das Chlf. Pictet bildet nach allmählichem Ansteigen eine gerade Linie, während die Kurve Chlf. Salomon einen unregelmäßigeren Verlauf zeigt, ohne daß sich daraus genaue Schlüsse auf den Charakter der den K. beeinflussenden Substanzen ziehen lassen. (Pharm. Ztg. 39. 543—44. 4/8.)

PROSKAUER.

P. Cesaris, Kadmiumsaliçylat. Das Kadmiumsaliçylat läßt sich durch Einw. von Saliçylsäure in h. wss. Legg. auf frisch gefälltes Cd(OH)₂ oder auf CdCO₃, bezw. durch Umsetzung von Bariumsaliçylat mit Kadmiumsulfat erhalten. Beim Erkalten der filtrierten Fil. scheidet sich der größere Teil des Saliçylats ab. Beim Abdampfen der Mutterlaugen ist zu beachten, daß die Temperatur nicht über 60° hinausgeht. Man reinigt das Salz durch Umkrystallisieren aus h. W. Am leichtesten und reinsten gewinnt man es nach einem der beiden erstgenannten Verff. Es stellt weiße, glänzende Krystalle vor von süßlich adstringierendem Geschmack, F. über 300°, l. sich in 24 Tln. W. von 100°, in 68 Tln. W. von 23° u. in 90 Tln. W. von 0° C. A. und Ä. l. in der Wärme mehr als in der Kälte; in Chlf. und Bzl. findet Leg. nicht statt. Die Rk. der Leg. ist sauer. Das Kadmiumsaliçylat enthält kein Krystallwasser und im reinsten Zustande 29% Kadmium. Verfasser regt an, dasselbe therapeutisch bei Augenerkrankungen zu verwenden. (Boll. Chim. Farm. 1894. Nr. 14. 417; Apoth. Ztg. 9. 617. 8/8.)

PROSKAUER.

Neue Arzneimittel, Chloralcoffein. Durch Zusammenbringen von Chloralhydrat und Caffein in wss. oder alkohol. Leg. von der chemischen Fabrik a. A. vorm. SCHERING hergestellt. — *Diphtherieantitoxin* (vgl. 94. I. 1062). — *Hämalbumin*, von F. W. KLEVER in den Handel gebracht, von DAHMEN erfunden. Wird gegen Chlorose, Schwächezustände, Ernährungsstörung als ein gleichsam schon verdautes Eiseneiweißpräparat empfohlen. Unbegrenzt haltbares, in W. und alkohol. Fil. ll., säuerlich schmeckendes Pulver. Besteht aus Hämatin-(Eisen) und Hämoglobulin (als Albuminat) 49,17%, Serumalbumin und p-Globulin (als Albuminat) 46,23% u. 4,6%, Mineralsalzen des Blutes; enthält somit 95% wasserfreies, verdautes Eiweiß. 1 g Hämalbumin entspricht 6 g frischen Blutes, abgesehen von Fibrin und Stoffwechselprodd. des Blutes u. 25 g Lig. Ferri albuminati. Es wird als Nahrungsmittel ersten Ranges empfohlen, erheischt keine Diät und ist ein vortreffliches Mittel gegen Chlorose. — *Llaretia*, Fluidextrakt von Haplopapus Llaretia, das INFANTE gegen Blenorraghie empfiehlt. — *Sperminum Poehl*; wird von POEHL dargestellt und von E. MERCK in den Handel gebracht. Wird in zweierlei Form angewandt: 1. Als

Sperminum Poehl pro injectione subcutanea: eine sterilisierte, 2%ige physiologische Lsg.; 2. als Essentia Spermini Poehl, zum innerlichen Gebrauch. 4%ige aromatische alkohol. Lsg. des Sperminchloridnatriumdoppelsalzes. — *Tussol*, soll mandelsaures Antipyrin sein u. wird von REHN als Keuchhustenmittel empfohlen. (Pharm. Centr.-H. 35. 476—78.) HEFFELMANN.

L. Wenghöffer, *Über die Reinigung des Guajakols durch starke Abkühlung*. Das flüssige Guajakol wird einen Tag lang einer Temperatur von -100° ausgesetzt und infolge dieser Temperaturerniedrigung mit Hilfe von gewissen Kunstgriffen in zwei Schichten getrennt, deren größere hellere das *Guajakol-Riedel-Pictet*, deren kleinere braungelbe den Rückstand bildet. Das Guajakol Riedel zeigt $D_{24} 1,1099$, L. in W. 1:88, das Guajakol-Riedel-Pictet $D_{24} 1,1171$, L. in W. 1:80, der Rückstand $D_{24} 1,0889$, L. in W. 1:200. Bei der Acetylierung werden aus 50 g erhalten an Acetylguajakol aus dem ersten Prod. 46 g, aus dem zweiten 49 g, aus dem Rückstand 8 g. Der Rückstand enthält die hochsiedenden Verunreinigungen des Guajakols, welche die Färbung durch Licht und die Rotfärbung durch konz. H_2SO_4 hervorrufen. Das durch Abkühlen gereinigte Guajakol wird durch Licht gar nicht, durch H_2SO_4 nur sehr schwach gefärbt. (Pharm. Ztg. 39. 576—77. 18/8.) FROMM.

Arthur Heffter, *Pellote, ein Beitrag zur pharmakologischen Kenntnis der Kakteen*. Unter der Bezeichnung „Pellote“ (gesprochen Peyote) versteht man eine Kaktusart, die von den Eingeborenen Nordmexikos sowohl als Berausungsmittel, wie auch als Heilmittel angewandt wird. Die Kaktusarten, die man als Pellote zusammenfaßt, gehören sämtlich der Gattung *Anhalonium* an, bestehen aber aus verschiedenen Spezies. Vf. erhielt als Pellote eine Droge zugeschiedt, die von *Anhalonium Lewinii* stammte, eine zweite Sendung bestand aus *Anhalonium prismaticum* und *fissuratum*, während die Mexikaner selbst unter Pellote nur *Anhalonium Williamsii* verstehen und *A. prismaticum* und *fissuratum* „Chante“ nennen. Vf. beschäftigt sich nun zunächst mit *Anhalonium fissuratum*, aus dem sich durch Extraktion mit verd. ammoniakhaltigem Weingeist eine krystallinische Base gewinnen läßt, der Vf. den Namen *Anhalin* giebt. Dieselbe bildet weiße Prismen von ungefähr 2 mm Länge, die sternförmig gruppiert sind und bei 115° schm. In k. W. ist das Anhalin unl., in A., Ä. u. PAe. all. Es gelingt jedoch nicht, das Anhalin aus einem dieser Lösungsmittel in analysenreiner Form zu erhalten, vielmehr sind die ausgeschiedenen Krystalle mehr oder weniger braun gefärbt. Auf die Analyse der freien Base mußte daher verzichtet werden.

Mit Säuren bildet das Anhalin gut krystallisierte Salze. *Schwefelsaures Anhalin*, $(C_{10}H_{11}NO)_2H_2SO_4 \cdot 2H_2O$, bildet glänzende Tafeln, die in k. W. leicht l. sind und bei 197° schmilzt. *Chlorwasserstoffsäures Anhalin*, $C_{10}H_{11}NO \cdot HCl$. Eine wss. Lösung des Sulfats wird mit einer eben ausreichenden Menge Chlorbarium versetzt, das eingedunstete Filtrat giebt einen Sirup, den man in absol. A. l. Diese Lösung wird mit kleinen Mengen Ä. versetzt, wobei sich das Chlorhydrat in feinen, glänzenden Tafeln abscheidet. *Oxalsaures Anhalin*, $(C_{10}H_{11}NO)_2(COOH)_2$, ist sowohl in Krystallform, als in Löslichkeit dem Sulfat sehr ähnlich.

Das Anhalin ruft beim Frosche ohne irgend welche vorherige Erregung eine Lähmung des Zentralnervensystems hervor, die auf das Gehirn beschränkt zu bleiben scheint.

Anhalonium prismaticum enthält eine geringe Menge eines pharmakologisch wirksamen Stoffes, wahrscheinlich eines Alkaloids, das aber nicht isoliert werden konnte. *Anhalonium Williamsii*. Dieser die eigentliche Pellote darstellende Kaktus enthält ein Alkaloid, für das der Vf. den Namen *Pellotin* vorschlägt. Die Ausbeute ist hier außerordentlich reichlich, denn sie betrug 0,74% der frischen Pflanze. Das Pellotin krystallisiert aus A. in schönen, fast wasserhellen Tafeln, die

bei 110° schm. und alle Alkaloidreaktionen zeigen. Die Zus. des Pellotins entspricht der Formel $C_{14}H_{21}NO_8$. Das Pellotinplatinchlorid, $(C_{14}H_{21}NO_8 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$, bildet goldgelbe, farnwedelähnliche Krystallaggregate.

Auf Frösche sind Gaben der freien Base von weniger als 5 mg ohne jede Wirkung, Gaben über 5 mg erzeugen Trägheit der Bewegungen u. eine Steigerung der Reflex-erregbarkeit, sowie andere Erscheinungen. Auch an Warmblütern hat Vf. einige Verss. angestellt. Bei Menschen endlich zeigt sich eine merkbar einschläfernde Wirkung. Ungefähr 2 Stunden nach Einführung des Pellotins in den Magen tritt eine ausgesprochene Müdigkeit, Schwere der Augenlider u. Abneigung gegen körperliche und geistige Anstrengung hervor, indes verschwinden diese Erscheinungen bald wieder.

Anhalonium Lewinii. Vf. konnte daraus zwei krystallinische Alkaloide isolieren, die mit A u. B bezeichnet werden. Das Alkaloid A bewirkt bei Fröschen ohne vorherige Erregung eine Lähmung gewisser Teile des Zentralnervensystems, zu der sich bei B, wenn in größeren Dosen gegeben, noch eine curarinähnliche Wirkung auf die intramuskulären Nervenendigungen gesellt. In den Mutterlangen dieser beiden Alkaloide befindet sich noch ein drittes Alkaloid, das stark giftig ist. (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. 34. 65—86. 16/8. Leipzig. Pharmakol. Institut der Univ.)

SACHSBER.

Mineralogische und geologische Chemie.

A. S. Eakle, *Über Allanitkrystalle von der Trotter Grube, Franklin Furnace, New-Jersey. Mit 6 Figg.* Während C. T. JACKSON früher (1850) Allanitkrystalle aus dem Feldspat der Magneteisengruben des genannten Fundortes beschrieben hatte, kommen die neu aufgefundenen mit Zinkerzen in der Nähe eines Granitganges vor. Die schwarzen Krystalle sind nach der Orthoaxe gestreckt u. zeigen unvollkommene Spaltbarkeit nach OP und $\infty P \infty$ und eine vollkommenere, die man als nach ∞P gehend zu deuten geneigt ist, während sie, wie die Messungen zeigen, mit $\infty P \infty$ einen Winkel von 47° 58' anstatt von 54° 28' bilden. Über die 14 Formen (darunter keine neue) geben die Abbildungen und eine ausführlichere Winkeltabelle nähere Auskunft. Die optische Unters., die wegen Undurchsichtigkeit und Sprödigkeit des Materiales nur unvollkommen durchführbar ist, ergab starke Doppelbrechung, einen hohen Brechungsindex und einen kleinen Axenwinkel.

Turmalin. Ein sehr großer Turmalinkrystall von Rudeville, New-Jersey, ist ebenfalls abgebildet. Der Querschnitt ist dreieckig; jede der drei Prismenflächen hat 10 cm Breite; nach oben ist der Krystall durch —R und OR begrenzt, letztere so tief einschneidend, daß die Polkanten des Rhomboeders verschwinden. Der Fundort ist von Franklin Furnace, demjenigen der oben beschriebenen Allanite, nur etwa 5,5 km entfernt und gehört demselben Zuge weißen Kalksteins an, wie Franklin Furnace mit seinen Zinkerzen. Der Turmalin entstammt der Kontaktzone zwischen dem Kalksteine und einem Gange von Leucit führendem Glimmerdiabas. Auch in der Nähe des oben erwähnten Granitganges kommen grüne und braune Turmaline vor. (Am. J. Science, SILLIMAN [3.] 47. 436—39. 1/6. Washington. Cornell University. Geol. Lab.)

NIES.

S. L. Penfield, *Über Argyrodit und ein neues Schwefelzinnsilber aus Bolivia.* Als tesserales Modifikation des von WEISSBACH als monoklin angegebenen Argyrodits hatte Vf. den *Caneveldit* (93. II. 833) beschrieben. Nachdem nun aber WEISSBACH (Jahrb. f. Mineralogie 1894. I. 98) diese Angabe eines monoklinen Systems für seinen *Argyrodit* als irrtümlich und ihn vielmehr als tetraedrisch-hemiädrisch im tesseralen Systeme kry-

stallisierend bezeichnet hat, zieht Vf. den Namen *Caneveldit* für das vielmehr Argyrodit zu nennende Schwefelgermaniumsilber zurück. Da er aber neuerdings aus Bolivia ein bis 13 mm große Krystalle der Kombination $O.\infty O$ bildendes Mineral erhielt, das sich als ein nur wenig Germanium neben Zinn und Silber enthaltendes Sulfid, also als eine mit Argyrodit isomorphe Spezies ergab, so giebt er dieser neuen Spezies den überflüssig gewordenen Namen *Caneveldit*, in der Hoffnung, daß die kurze Zeit, die zwischen der ersten und der jetzigen Namensgebung liegt, keinerlei Irrtum in der Nomenklatur aufkommen lassen wird. Da sich auf den dodekaedrischen Flächen der Krystalle des neuen Mineralen Furchen in der Richtung der längeren Diagonale erkennen lassen, so ist *Caneveldit* vermutlich auch hemiëdrisch wie Argyrodit, u. die anscheinend holöedrische Entwicklung wird durch Zwillingungsverwachsung entgegengesetzter Hemiëder hervorgerufen. Die Resultate der Analyse (Nr. 1.) des Caneveldits werden mit den unter Nr. 2. berechneten Werten der Formel Ag_2RS_2 , worin $R = Sn : Ge = 12 : 5$ verglichen:

	S	Sn	Ge	Ag	Zn	Fe	Summe	D.
1. (gefunden)	16,22	6,94	1,82	74,10	0,21		99,29	6,276
2. (berechnet)	16,56	7,18	1,83	74,43	—		100	—

(Am. J. Science, SILLIMAN [3.] 47. 451—54. 1/6. [April.] New-Haven. Sheffield. Scient. School. Lab. f. Min. u. Petrogr.) NIES.

H. W. Turner, *Notizen über die californischen Golderze*. Der Vf. giebt eine kurze Charakteristik der verschiedenen Vorkommnisse von Golderzen in Californien, indem er folgende Kategorien unterscheidet:

1. *Gänge in Schiefer*. Die reichsten Golderze sind an den Mother Lode genannten Quarzgangzug geknüpft. Das tragende Gestein ist meist Thonschiefer jurassischen Alters, aber auch Grünsteinschiefer, Hornblendeschiefer, Glimmerschiefer und Chlortschiefer, letztere paläozoischen Alters. Das Vorkommen von gediegenem Golde ist zwar nicht ausgeschlossen, doch nicht die Regel: gewöhnlich ist das Gold in Eisensulfiden enthalten.

2. *Gänge im Granit*. Die großen Granitterritorien, denen z. B. die höheren Teile der Sierra Nevada angehören, führen nur selten Gold enthaltende Gänge. Dagegen treten solche, u. an einzelnen Orten sehr reich, in den kleineren Granitpartien auf, die von den unter Nr. 1. erwähnten Schiefern eingeschlossen werden. Als besonders gewinnbringend haben sich die Granite der Gegend von West Point, Calaveras County, und Soulsbyville, Tuolumne County erwiesen.

3. *Gold in Albit*. In der Shaw-Grube, Eldorado County, ist das gediegene Gold, das für gewöhnlich an Quarz geknüpft ist, einem feldspatigen Ganggestein, das Schiefer durchsetzt, eingewachsen. Nach einer von G. STEIGER ausgeführten Partialanalyse ist der Feldspat ein Albit mit 8,72% Natron neben 1,15% K_2O u. 0,49% CaO .

4. *Gold in Dioriten*. Auf der Orofino-Grube, Eldorado County, findet sich eine goldführende Breccie vor, deren Bruchstücke Quarzdiorit sind. Das herrschende Gestein ist ein vermutlich der Kohlenformation angehöriger Schiefer. Ähnlich sind die Verhältnisse auf Petre's River-Grube, indem hier ebenfalls Quarzdiorit, dem goldführende Quarzlinzen eingeschlossen sind, vorkommt.

5. *Gold mit Schwerspat*. Zu Pine Hill, Cala, tragen Schwerspatadern, die einen stark zersetzten Diabas durchziehen, das Gold.

6. *Gold in Kalkspat*. Auf der Yellowstone-Grube, Mariposa County, ist Quarz und Kalkspat das Bindemittel einer Diabasbreccie goldführend.

7. *Gold mit Quarz in Rhyolith*. Ein stark zersetzter Rhyolith von vermutlich tertiärem Alter durchschneidet im Onion-Thale, Plumas County, goldführende Schiefer und enthält kleine Quarzadern mit Gold.

8. *Gold mit Zinnober*. Diese Vergesellschaftung ist von der Blue Wing-Ader, Calaveras County (wo Kalkspatadern Kalkstein durchziehen), von Coulterville (Adern in Diabas) und von der Manzanita-Grube, Colusa County (metamorphische Schichten der untersten Kreideformation) bekannt. (Am. J. Science, SILLIMAN [3.] 47. 467 bis 473. 1/6.) NIES.

A. H. Phillips, *Eine neue Analyse des Pele-Haars und eines Stalagmiten aus den Lavahöhlen des Kilauea*. Die unten gegebene Analyse des Pele-Haars differiert sehr bedeutend von der COHEN's, die einen geringeren Gehalt an SiO_2 und einen höheren an K_2O lieferte. Der Vf. führt den Unterschied auf den Umstand zurück, daß erfahrungsmäßig sich die Höhlen durch unterirdische Kanäle von Zeit zu Zeit entleeren, u. so Platz für frisch gelieferte Ströme, deren chemische Zus. von der der alten verschieden sein kann, entsteht. Einer späteren Unters. bleibt die Entstehungsart der Stalagmiten vorbehalten. Die gewöhnliche Annahme, daß Lavatropfen allmählich Stalaktiten und Stalagmiten vergrößern, wird wegen des hohen Gehaltes an Eisenoxydul in dem untersuchten Stalagmiten für unwahrscheinlich erklärt; der Vf. nimmt an, es hätte sich das Eisen bei einem so langsamen Prozesse höher oxydieren müssen, wie sich denn auch der Stalagmit beim Erhitzen unter Gewichtszunahme durch Umwandlung des FeO zu Fe_2O_3 rot färbt. Die Analysen ergaben:

1. Pele-Haar. — 2. Lavenstalaktit.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	P_2O_5	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	Summe
1.	50,76	14,75	2,89	9,85	0,41	0,26	11,05	6,54	2,70	0,88	100,09
2.	51,77	15,66	8,46	6,54	0,82	—	9,56	4,95	2,17	0,96	100,89.

(Am. J. Science, SILLIMAN [3.] 47. 473—74. 1/6. [19/3.] Princeton, New-Jersey. JOHN C. GREEN School of Science.) NIES.

Paul Jannasch und James Locke, *Über einen fluorfreien Humit*. In Serpentinegesteinen aus dem Gebiete des Alalinhornes in der Schweiz, fanden sich als Gemengteile ein braungelbes und ein farbloses Mineral, welche beide nach ihrem optischen Verhalten zu der Humitfamilie, und zwar das braune zu den monoklinen Gliedern derselben gehören mußten. Die qualitative Prüfung des Materials ergab keinen Fluorgehalt, aber ziemlich viel W. Trotz aller angewandten Mühe ließen sich die beiden Silikate nicht absolut rein erhalten. Die Beimengungen bestanden vorwiegend aus Aktinolith mit sehr wenig Magnetkies. Dieselben wurden bei der Ausführung und Berechnung der Analysen berücksichtigt. Die erhebliche Menge Aktinolith, welche die Analyse des hellfarbigen Materials ergab, war einer genauen Berechnung seiner Formel hinderlich. Nach den gewonnenen Zahlen würde dieselbe $\text{Mg}_2(\text{Mg},\text{OH})_2\text{Si}_2\text{O}_7$ sein. In dem braunen, etwas reineren Mineral findet man die Verhältnisse:

R_2	OH	Si	O
7	2	3	12

woraus sich die Formel $\text{Mg}_2[\text{Mg},\text{OH}]_2(\text{SiO}_3)_3$ ableiten läßt. Nach einer Anzahl neuer Analysen des Humits durch PENFIELD u. HOWE besitzt dieses fluorhaltige Mineral die Zus. $\text{Mg}_2[\text{Mg},\text{F}(\text{OH})]_2(\text{SiO}_3)_3$. Danach wäre das von den Vffn. untersuchte Silikat ein Humit, in welchem das Fluor vollständig durch Hydroxyl ersetzt ist. (Z. anorg. Ch. 7. 92—95. 4/8. [Juli.] Heidelberg. Univ.-Lab.) MEYER.

F. D. Adams, *Über das Vorkommen eines Nephelinsyenits in Canada*. Das zuerst in Dunganon, Ontario, entdeckte Gestein ist über einen enorm großen Flächenraum verbreitet und bildet zwischen dem Ontariensee und dem Ottawafusse in den Counties Victoria, Peterborough und Hastings gegen 3500 englische Quadratmeilen (ca. 9000 qkm) weit das Oberflächengestein. Die Struktur des Gesteins ist eine

sehr verschiedene, oft massig, gelegentlich schieferig, den benachbarten Gneissen der Laurentischen Formation ähnlich. Fast stets ist der Nephelinsyenit grobkörnig: Nephelinindividuen von 0,3 m, ja bis 0,7 m Durchmesser sind nicht selten. Unter den Bestandteilen ist der nur wenig an Eläolith erinnernde Nephelin stets sehr vorherrschend, so daß an einzelnen Stellen ein fast reines Nepheliningestein vorliegt mit wenig Hornblende und Glimmer. Die erstere ist stets grün, unterscheidet sich aber in zwei Varietäten durch den Grad des Pleochroismus. Der Glimmer ist im auffallenden Lichte fast schwarz, im durchfallenden stark pleochroitisch von bläsgelb bis tiefbraun. Feldspat ist nicht häufig und tritt im Gemenge nur selten hervor, ist aber auffallenderweise niemals Orthoklas, sondern Albit. An accessorischen Bestandteilen kommen Skapolith u. Kalkspat häufig, Granat, Zirkon, Sodalith, Magnet-eisen, Eisenkies u. Apatit seltener vor. (Am. J. Science, SILLIMAN [3.] 48. 10—16. 1/8. Montreal. Mac Gill College. Petrogr. Lab.) NIES.

B. J. Harrington, *Über Nephelin, Sodalith und Orthoklas aus dem Nephelinsyenit von Dunganon, Hastings County, Ontario.* Die analysierten Mineralien entstammen dem von ADAMS (s. das vorst. Ref.) beschriebenen Nephelinsyenit und beziehen sich auf:

1. *Nephelin*, dessen nur wenig an Fettglanz erinnernder Glanz die Zurechnung zu der sonst in diesen alten Gesteinen gewöhnlichen Varietät Eläolith nicht rechtfertigen würde.

2. *Sodalith*. Das äußerlich rostig verwitterte, innerlich aber schön blaue Mineral bildet Adern oder unregelmäßig konturierte Massen im Nephelinsyenit, letztere — dem ganzen Maßstab des Gesteins entsprechend — gelegentlich sehr groß und bis 2,5 zu 2,5 zu 1 dm Durchmesser beobachtet. Spaltbarkeit war nur an einem der untersuchten Stücke, dann aber sehr deutlich als dodekaedrische zu beobachten. Das W. wurde durch Glühen im Verbrennungsrohr u. Auffangen mittels Chlorcalciums bestimmt, wobei ein etwaiges Übergehen von Chlornatrium durch Anwendung eines sehr langen Verbrennungsrohres vermieden war.

3. *Orthoklas*. Ein weißliches oder rötliches Mineral, das in ganz dünnen Adern den Sodalith durchzieht, erwies sich als Orthoklas, während, wie in ADAMS' Arbeit (s. das vorausgehende Ref.) bewiesen wurde, der feldspatige Gemengteil des Gesteins vielmehr Albit ist.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	H ₂ O	Cl	SO ₂
1.	43,51	33,78	0,15	0,16	Spur	5,40	16,94	0,40	—	—
2.	36,58	31,05	0,20 ¹⁾	—	—	0,79	24,81	0,27	6,88	0,12
3.	63,00	18,93	0,59	0,08	0,09	12,08	3,67	1,00	—	—

¹⁾ FeO.

Summen: 1. = 100,34; 2. = 101,50 (einschließlich 0,80% Unl.); nach Abzug einer dem Cl äquivalenten Menge O = 99,95; 3. = 99,44.

D.: 1. = 2,618—2,625 bei 17°; 2. = 2,295 bei 16,5°; 3. = 2,555 bei 18°. (Am. J. Science, SILLIMAN [3.] 48. 16—18. 1/8. Montreal. Mac Gill College. Chem. und mineralog. Lab.) NIES.

C. H. Smyth jun., *Über Gabbrogesteine in der Region von Adirondack.* Mit 4 Figg. Die besprochene Gegend ist der südwestliche Teil von Hamilton County, zwischen Morehouseville und dem Wilmurtsee. Das Auftreten des Gabbros ist ein doppeltes: einmal handelt es sich um vereinzelte kleinere Vorkommnisse, dann aber auch um ein größeres geschlossenes nahe bei Morehouseville. Das Nachbargestein ist ein in mehreren Varietäten auftretender Gneiß, dem gegenüber zunächst der in einzelnen kleineren Partien auftretende Gabbro einen durchaus intrusiven Charakter an sich trägt: beide Gesteine setzen scharf ohne Übergänge gegen einander ab;

Fragmente von Gneiß sind im Gabbro eingeschlossen, und ein dünnes Salband, offenbar ein Prod. des Kontaktmetamorphismus, schiebt sich zwischen die beiden Gesteine ein. Diese Gabbros variieren der Farbe nach von dunkelblaugrau bis lichtgrau mit Stich ins Bräunliche, der Struktur nach zwischen derb und deutlich gneißartig-schieferig, wobei im letzteren Falle die Schieferung mit der des umgebenden Gesteins vollkommen übereinstimmt und vom Vf. als die Folge eines Druckes gedeutet wird. Die Unters. u. Mk., auf die sich die beigegebenen Abbildungen beziehen, zeigt, daß es sich um ein holokrystallinisches Aggregat von Plagioklas, Hypersthen, Pyroxen, Hornblende, wenig Biotit und Magneteisen handelt; auffallend ist das Fehlen von Apatit. Vorwaltend ist unter den Bestandteilen der gestreifte Feldspat, nach der optischen Unters. ein *Bytownit*. Auch die ziemlich häufig auftretenden ungestreiften Partien müssen als Natriumcalciumfeldspat und nicht als Orthoklas gedeutet werden, wie der geringe Kaligehalt, den die Gesteinsanalyse ergab, zeigt. Von den drei pyroxenischen Bestandteilen überwiegt bald der eine, bald der andere, so daß dem Norit verwandte Varietäten neben solchen vorkommen, die dem Hypersthengabbro zuzuzählen sind oder dem Diorit nahestehen. Der letztere Fall, durch ausschließliches Vorkommen von Hornblende bedingt, wurde nur einmal beobachtet. Der Hypersthen, nach dem Plagioklas der vorwaltendste Bestandteil, zeigt selten Spuren von Krystallflächen, ist frei von Einschlüssen und ziemlich stark pleochroitisch. Der monokline Pyroxen ist blaßgrün, in dünnen Lagen farblos u. zeigt keinen Pleochroismus. Die braune, starkpleochroitische Hornblende fehlt nie gänzlich, ist aber in sehr wechselnder Menge vorhanden. Sehr ausführlich wird die Frage, ob die Hornblende ein paramorphes Prod. oder ein ursprünglicher Bestandteil des Gesteins ist, erörtert; der Vf. neigt der letzteren Auffassung zu. Der Analyse (Nr. 1. sind unter Nr. 2. und 3. solche beigelegt, die sich auf Gabbros der Umgegend von Baltimore beziehen u. von G. H. WILLIAMS (U. St. geol. surv. Bull. 28.) ausgeführt wurden, 2. ist eine typische Varietät; 3. eine Durchschnittsprobe aus 23 verschiedenen Vorkommnissen:

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O	Summe	D.
1.	46,85	18,00	6,16	8,76	8,43	10,17	2,19	0,09	0,30	100,95	3,067
2.	44,10	24,86	7,89	6,53	3,89	11,90	1,66	0,24	0,60	101,67	3,044
3.	46,85	19,72	3,22	7,99	7,75	13,10	1,56	0,09	0,56	100,84	—

Für den gneißartigen Gabbro ist eine Ausfranzung des Hypersthens charakteristisch: „Zungen“ laufen von dem geschlossenen Hypersthen in den umgebenden Plagioklas hinein, der in den Fällen extremster Durchwachsung auch eine Umwandlung zu Muscovit zeigt. Das Kontaktsalband zeigt eine äußerste, überwiegend aus meist chloritifizierten Pyroxenen bestehende Lage, dann kommt eine solche, in der die Feldspäte überwiegen, und dann erst ein allmählicher Übergang in normalen Gabbro. Am Gneiß läßt sich außer einer leichten Farbenänderung keinerlei Kontaktwirkung erkennen.

Mit diesen in kleineren Partien auftretenden Gabbros stimmt der mineralogische Beschaffenheit nach der bei Morehouseville in größerem Maße entwickelte Gabbro überein; nur ist im Gesteinagenge mehr Biotit vorhanden, und ebenso tritt Apatit, der den bisher beschriebenen Varietäten vollkommen fehlt, hinzu. Die Lagerungsverhältnisse in bezug zu dem Gneiß sind weniger deutlich; doch scheint eine sehr innige Verquickung mit dem „schwarzen“ Gneiß vorzuliegen. Das ist eine an Graus sehr reiche, Hornblende führende Gneißvarietät, deren mikroskopisches Bild durch Gehalt an Pyroxen und Hypersthen, besonders aber durch die „Zungenbildung“ des letzteren ganz außerordentlich an die zuletzt beschriebene Gabbrovarietät erinnert, so daß der Vf. einen genetischen Zusammenhang beider Gesteine, eine metamorphe

Entstehung des Gneisses aus Gabbro anzunehmen geneigt ist. (Am. J. Science, SILLMAN [3.] 48. 54—65. 1/7. [7/3.] Clinton. New-York. Hamilton College.) NIES.

E. A. Smith, *Über ein fossiles Harz*. Die unten reproduzierten, von W. B. PHILLIPS ausgeführten Analysen beziehen sich auf ein schwarzes Harz aus Alabama, das einem unreinen eocänen Kalksteine entstammt.

1. Marengo County (aus tieferen Schichten). — 2. Barbour County (ebenfalls aus tieferen Schichten). — 3. Choctan County (aus höheren Schichten).

	1.	2.	3.
Flüchtige Substanzen	57,65	62,85	62,90
Fester Kohlenstoff	41,00	36,20	34,50
Asche	0,15	0,85	2,30
Wasser	1,20	0,10	0,30

	C	H	O ¹⁾	N	S	Asche	H ₂ O	Summe
1.	63,88	9,07	20,21	0,37	5,12	0,15	1,20	100
2.	59,86	7,90	26,17	0,63	4,49	0,85	0,10	100
3.	54,47	7,72	29,71	0,22	5,28	2,30	0,30	100.

¹⁾ Aus der Differenz bestimmt.

(Am. J. Science, SILLMAN [3.] 48. 72—73. 1/7.)

NIES.

B. E. Howell, *Der Meteorit von Beaver Creek, West Kootenai Distrikt, Britisch Columbia*; W. F. Hillebrand, *Chemische Untersuchung desselben*; G. P. Mervill, *Mikroskopische Untersuchung desselben. Mit einer Fig.* Der beschriebene u. in der Arbeit abgebildete Meteorit fiel am 26. Mai 1893 unter einem im Umkreis von 40 km gehörten Geräusch u. schlug durch den 0,6 m dicken, lockeren Ackerboden hindurch noch 0,3 m tief in den harten Untergrund. Das zur Unters. gekommene Stück war 6 : 7 : 9¹/₂ Zoll (15 : 17,5 : 23,8 cm) groß und wog 22,5 Pfund (10,1 kg); durch die Unterbrechung der im übrigen den Stein umgebenden schwarzen Schmelzkruste läßt sich konstatieren, daß ein auf etwa 3,5 Pfund (1,6 kg) zu schätzendes Stück vorher losgetrennt worden war; auch scheint aus den Berichten der Augenzeugen des Falles hervorzugehen, daß derselbe mindestens noch einen Stein geliefert hat. Als besondere Eigentümlichkeit des im übrigen sich normal verhaltenden Chondrits wird angeführt, daß sich unter der schwarzen Schmelzrinde eine 12—20 mm dicke Schicht vorfindet mit allen Anzeigen einer leichten Oxydation, eine Erscheinung, von welcher der Vf. zugiebt, daß sie vorläufig unerklärbar sei. Die Unters. u. Mikr. ergab, daß die bis 2 mm großen Chondren teils aus Olivin, teils aus Enstatit, teils aus einem Gemenge von beiden Mineralien bestehen, und daß die Olivine nicht selten Kerne, aus körnigen Partien, in Glas eingebettet bestehend, enthalten. Die zur Analyse verwendete Subst. wurde zunächst unter A. durch einen starken Elektromagnet in einen magnetischen und einen unmagnetischen Anteil getrennt, wobei in den ersteren, dessen Analyse unter Nr. 1a. gegeben ist, noch viel Silikate übergingen, die unter Nr. 1b. abgezogen sind. Von diesem metallischen Anteil sind 17,13% vorhanden. Die Menge des Fe₂O₃ wurde bestimmt, indem der magnetische Auszug mit HNO₃ behandelt wurde, wobei nacheinander ein Elektromagnet und HCl in Anwendung kamen, um die letzten Reste anhängender Silikate zu entfernen. Aus der Lsg. wurde dann das Eisen durch Ammoniak gefällt. Das Schwefeleisen der Analyse 1 bestimmte man rechnerisch aus dem gefundenen Schwefel. Die Analysen 2. bis 4. beziehen sich auf den unmagnetischen Anteil, und zwar ist 2. eine Bauschanalyse, 3a. diejenige der in HCl nach mehrstündiger Einw. l., 4a. der in HCl unl.

Silikate, beide unter 3b. u. 4b. auf 100 berechnet. Um Rückschlüsse auf die Natur der Silikate machen zu können, wurde eine weitere Probe länger der Einw. von HCl ausgesetzt, dann noch mit HKO behandelt und mittels schwerer Fl. getrennt. Im allgemeinen läßt sich aus allen diesen Unterss. nur schließen, daß das Unl. ein Gemenge von Silikaten ist, unter dem sich übrigens ein Feldspat, außer in Spuren, auch u. Mikr. nicht nachweisen liefs.

	Fe	Ni	Co	Cu	X ¹⁾	SiO ₂ ²⁾	MgO	FeO	Fe ₂ O ₃	FeS	P ₂ O ₅	Y ³⁾
1a.	80,21	7,78	0,44	0,026	5,17	1,31	1,31	1,20	0,83	0,77	0,057	0,897
b.	90,68	8,80	0,49	0,03	—	—	—	—	—	—	—	—

	S	Fe	FeO	Cr ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	NiO	MnO
2.	2,21 ⁴⁾	3,87 ⁴⁾	0,24 ⁵⁾	0,51 ⁶⁾	45,87	0,09	2,30	12,44	0,07	0,26 ⁷⁾
3a.	2,21 ⁴⁾	3,87 ⁴⁾	0,01 ⁷⁾	0,03 ⁷⁾	17,03	—	0,25	8,69	0,04	0,12
b.	—	—	—	—	38,26	—	0,56	19,52	0,09	0,27
4a.	—	—	0,23 ⁸⁾	0,50 ⁸⁾	27,74	0,09	2,34	3,85	Spur	0,17
b.	—	—	—	—	57,75	0,18	4,89	8,02	Spur	0,35
5.	—	—	0,31 ⁹⁾	0,65 ⁹⁾	56,48	0,19	2,65	9,14	n. best.	0,46

	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	H ₂ O ¹⁰⁾	P ₂ O ₅	Cl	X ¹¹⁾	Summe
2.	1,96	28,24	0,15	0,98	0,34	0,30	Spur	—	99,83
3a.	0,64	17,24	0,01	0,06	0,31	0,30	Spur	0,48	51,11
b.	1,03	38,73	0,02	0,13	0,71	0,68	Spur	—	100
4a.	1,65	11,14	0,12	0,90	0,03	—	—	0,13	48,89
b.	3,44	23,19	0,25	1,87	0,06	—	—	—	100
5.	2,97	25,86	0,18	1,20	n. best.	—	—	—	100,09

¹⁾ Unl. in HCl. — ²⁾ Der l. Silikate. — ³⁾ Al₂O₃, CaO, Alkalien u. Verlust, aus der Differenz bestimmt. — ⁴⁾ 6,08% Troilit. — ⁵⁾ 0,75% Chromeisen. — ⁶⁾ Nach der Ansicht des Analytikers zu niedrig. — ⁷⁾ 0,04% Chromeisen. — ⁸⁾ 0,73% Chromeisen. — ⁹⁾ 0,96% Chromeisen. — ¹⁰⁾ Über 100%. — ¹¹⁾ Verlust.

Aus diesen Daten wird die Zus. des Meteoriten zu 17,13% Nickeleisen, 0,16% Magneteisen, 5,05% Troilit, 37,23% l. Silikate u. Phosphate u. 40,43% unl. Silikate u. Chromeisen bestimmt. (Am. J. Science, SILLIMAN [3.] 47. 430—35. 1/6.) NBS

Patente.

Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh., Darstellung von primären Diazofarbstoffen mit m-Phenylendiamindsulfosäure. Die m-Phenylendiamindsulfosäure vermag nicht nur, wie in der Patentschrift Nr. 73 369 angegeben, in einfacher Art Monoazofarbstoffe zu liefern, sondern sie besitzt auch die Fähigkeit, sich in dem Verhältnis von 1 Mol. mit 2 Mol. Diazoverb., die unter sich gleich oder verschieden sein können, zu kombinieren. Die Rk. verläuft am besten in neutraler oder essigsaurer Lösung. Unter den auf diese Weise darstellbaren Prodd. sind die orangegelben bis braunen substantiven Baumwollfarbstoffe besonders wertvoll, welche man erhält, wenn ein Mol. m-Phenylendiamindsulfosäure einerseits mit einem Mol. der Diazoverb. eines Amins, wie Anilin, o-Toluidin, p-Toluidin, m-Xylidin, α-Naphtylamin, β-Naphtylamin, oder einer Sulfosäure dieser Amine, wie Sulfanilsäure, Metanilsäure, Naphthionsäure, β-Naphtylaminsulfosäure β,α, (Patent Nr. 20 760), β-Naphtylaminsulfosäure β,β, (BRÖNNER'sche Säure): β-Naphtylaminsulfosäure β,α, (DAHL'sche Säure), andererseits mit einem Mol. der Diazoverb. des Primulins kombiniert wird. Bei Anwendung der Sulfosäuren obiger Amine ist es von Vorteil, das Verf. in der

Weise auszuführen, daß das Primulin zuerst und die Aminsulfosäure zuletzt in die m-Phenylendiamindisulfosäure eingeführt wird; die Einführung der nicht sulfurierten Amine geschieht dagegen zweckmäßiger an erster Stelle. (Patentbl. 15. 659. DRP. 76 118. 10/10. 93. — Zus.-Pat. zu 73 369. 9/7. 93. — Vgl. C. 94. I. 1132.)

Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co., Elberfeld, Darstellung von α_1 -Naphthylamin- $\beta_1\alpha_1$ -disulfosäure. Beim Sulfurieren der Acetylverb. der α_1 -Naphthylamin- α_1 -sulfosäure entsteht neben der Acetyl- α_1 -naphthylamin- $\alpha_2\alpha_1$ -disulfosäure noch eine neue Isomere, in welcher die Sulfogruppen die Stellung $\beta_2\alpha_1$ einnehmen. Zur Darstellung der α_1 -Naphthylamin- $\beta_2\alpha_1$ -disulfosäure trägt man die Acetyl- α_1 -naphthylamin- α_1 -sulfosäure in die fünffache Menge rauchende Schwefelsäure ein und läßt etwa 2 Tage stehen; die verdünnte Lösung wird behufs Abspaltung der Acetylgruppe zum Kochen erhitzt, und nach dem Behandeln mit Kalkmilch und Soda das Natronsalz der α_1 -Naphthylamin- $\alpha_2\alpha_1$ -disulfosäure durch Eindampfen der Lsg. ausgeschieden. Aus dem Filtrat gewinnt man durch Ansäuern das saure Na-Salz der α_1 -Naphthylamin- $\beta_2\alpha_1$ -disulfosäure. (Patentbl. 15. 536. DRP. 75 084. 7/6. 93.)

L. Cassella & Co., Frankfurt a. M., Erzeugung von orange bis braunen Färbungen mit Hilfe eines aus Dinitrosostilbendisulfosäure durch Reduktion entstehenden Farbstoffes. Der durch Reduktion von Dinitrosostilbendisulfosäure mit Eisenhydroxydul entstehende orangefarbene Farbstoff von sonst unbekannter Konstitution enthält eine Amidogruppe und ist daher diazotierbar. Die Diazoverb. haftet so fest auf der Faser, daß man in einem zweiten Bade, welches ein Amin oder Phenol, z. B. β -Naphthol gel. enthält, entwickeln kann. (Patentbl. 15. 607. DRP. 75 369. 4/5. 93.)

L. Cassella & Co., Frankfurt a. M., Darstellung von $\alpha_1\alpha_2$ -Amidonaphthol- $\beta_2\beta_1$ -disulfosäure. Beim Sulfurieren der $\beta_1\beta_2$ -Naphthalindisulfosäure mit 60%ig. rauchender Schwefelsäure auf dem Wasserbad entsteht die $\beta_2\alpha_2\beta_2$ -Naphthalintrisulfosäure; durch Nitrieren mit Salpeterschwefelsäure von 43%ig. HNO_3 -Gehalt bei gewöhnlicher Temperatur und darauf folgender Red. erhält man daraus eine α -Naphthylamintrisulfosäure ($\alpha_1\beta_2\alpha_2\beta_2$). Diese unterscheidet sich von der α -Naphthylamin- $\alpha_1\beta_2\beta_2$ -trisulfosäure in erster Linie dadurch, daß ihre Diazoverb. mit Naphtholen und deren Sulfosäuren sehr blauschig rote Farbstoffe liefert. Beim Verschmelzen dieser neuen α -Naphthylamintrisulfosäure mit Ätzzalk. bei 150–200° erhält man die α_2 -Amido- α_1 -naphthol- $\beta_2\beta_1$ -disulfosäure, welche mit Diazo- und Tetrazoverbb. wertvolle Azokombinationen liefert. (Patentbl. 15. 589. DRP. 75 432. 29/3. 91.)

L. Cassella & Co., Frankfurt a. M., Darstellung der α_1 -Amido- α_2 -naphthol- $\beta_2\beta_1$ -sulfosäure. Die α -Naphthylamintrisulfosäure, welche durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf die α -Naphthylamintrisulfosäure des Patentes Nr. 40 571 erhalten wird, läßt sich durch Erhitzen mit 40%ig. Schwefelsäure auf 112–114° in eine bisher unbekannte α -Naphthylamintrisulfosäure überführen. In der Alkalischmelze liefert die neue Disulfosäure eine bisher unbekannte α -Amidonaphtholmonosulfosäure. Die Reihenfolge der Operationen kann derart abgeändert werden, daß zuerst eine Sulfogruppe der Naphthylamintrisulfosäure durch Hydroxyl ersetzt und dann eine Sulfogruppe durch Kochen mit Säuren abgespalten wird. Die neue Sulfosäure ist ein Derivat des $\alpha_1\alpha_2$ -Amidonaphthols; die Sulfogruppe steht sehr wahrscheinlich in der β_2 -Stellung. Ihr technischer Wert liegt in ihrer Kombinationsfähigkeit mit Tetrazokörpern, mit denen sie sich zu sehr intensiven und besonders waschechten dunkelblauen Farbstoffen vereinigt, sowie in ihrer Eigenschaft, nach dem Verf. des Patentes Nr. 65 651 schwarze Wollfarbstoffe von großer Echtheit zu liefern. (Patentbl. 15. 609. DRP. 75 710. 24/9. 93.)

L. Cassella & Co., Frankfurt a. M., Darstellung von Polyazofarbstoffen, welche $\alpha_1\alpha_2$ -Amidonaphthol- $\beta_2\beta_1$ -disulfosäure in Mittelstellung enthalten. An Stelle der einfachen Diazofarbstoffe aus der $\alpha_1\alpha_2$ -Amidonaphthol- $\beta_2\beta_1$ -disulfosäure (H) kann man in dem Verf. des Hauptpatentes auch die gemischten Disazofarbstoffe verwenden, diese weiterdiazotieren u. mit, 1 bezw. 2 Mol. eines anderen Komponenten vereinigen. Man gelangt auf diese Weise zu Polyazofarbstoffen der allgemeinen Formel:



je nachdem R" ein Phenol oder ein diazotierbares Amin darstellt. Der Wert der so erhaltenen Farbstoffe beruht vor allem auf ihrem vorzüglichen Egalisierungsvermögen und ihrer hervorragenden Lichtechtheit; ihre Nuancen sind im allgemeinen dunkel und trübe. Die Prod. sind sämtlich gut l.; sie bleiben auch in saurer Flotte besser gel. als die meisten der bekannten Benzidinfarbstoffe und eignen sich infolge dessen in hervorragender Weise zum Färben von gemischten Baumwolle-Wollgeweben. Da die Farbstoffe ferner infolge ihrer Leichtlöslichkeit nur in kochendem Bade und langsam aufziehen, so wird beim Waschen der mit denselben gefärbten baumwollenen Stoffe gleichzeitig mitgewaschene weiße Baumwolle nicht angefärbt. (Patentbl. 15. DRP. 75 762. 4/4. 91. — Zus.-Patent zu 71 487. 17/3. 91; vgl. C. 94. I. 253.)

L. Cassella & Co., Frankfurt a. M., Darstellung von $\alpha_1\text{-}\alpha_2$ -Dioxynaphtalin- α_2 -sulfosäure. Die $\alpha_1\text{-}\alpha_2$ -Naphtylendiamin- α_2 -sulfosäure des Patentes Nr. 70 019 verliert beim Erh. mit Kalkmilch unter Druck auf 220–240° beide Amidogruppen und geht unter Aufnahme von zwei Hydroxylgruppen in die bekannte $\alpha_1\text{-}\alpha_2$ -Dioxynaphtalin- α_2 -sulfosäure über. Zur Abscheidung der Dioxysäure wird vom Kalk abfiltriert, die Lag. nach dem Ansäuern auf ein Drittel ihres Volums eingedampft u. mit Kochsalz gesättigt. Man erhält hierbei das Natronsalz der $\alpha_1\text{-}\alpha_2$ -Dioxynaphtalin- α_2 -sulfosäure in farblosen Krystallen. (Patentbl. 15. 659. DRP. 75 962. 2/7. 93.)

Dahl & Co., Barmen, Darstellung von aromatisch substituierten Amidodinaphtylmethanen. Aromatisch substituierte Amidodinaphtylmethane lassen sich durch Erh. der entsprechenden Oxydinaphtylmethane mit Anilin u. salzsaurem Anilin auf ca. 180° darstellen. So läßt sich auf diese Weise das Diphenyldiamido- β -dinaphtylmethan aus β -Dioxydinaphtylmethan vom F. 194° leicht in reinem Zustande erhalten. Dasselbe ist in den meisten Lösungsmitteln leichter löslich als das β -Naphtylphenylamin; es krystallisiert in großen breiten Nadeln oder flachen Säulen u. schmilzt bei 107°. Das auf dieselbe Weise aus Tetraoxydinaphtylmethan vom F. 253° darstellbare Tetraphenyltetramidodinaphtylmethan läßt sich im Vakuum nicht dest. Man kann es aber durch Krystallisation aus Benzol, worin es in der Hitze leichter l. ist als in der Kälte, oder aus Spiritus leicht rein erhalten. Es krystallisiert in kleinen Blättchen, die bei 157° schmelzen. Die substituierten Amidodinaphtylmethane sollen zur Darst. von Farbstoffen dienen. (Patentbl. 15. 632. DRP. 75 755. 25/3. 93.)

Dahl & Co., Barmen, Darstellung eines blauen Farbstoffes aus Tetraphenyltetramidodinaphtylmethan. Da Tetraphenyltetramidodinaphtylmethan, welches aus dem Tetraoxydinaphtylmethan (F. 255°, W. WOLFF) durch Erh. mit Anilin u. Anilinsalz auf 180–200° erhalten wird, läßt sich in siedender, alkoh.-salzsaurer Lag. mit salzsaurem Nitrosodimethylanilin leicht in blaue Farbstoffe überführen. Es können auf das Tetraphenyltetramidodinaphtylmethan sowohl 1½, als auch 3 Mol. Nitrosodimethylanilin einwirken. Im ersteren Falle bildet sich ein in A. und W. sehr schwer l. Farbstoff; durch weitere Einw. von 1½ Mol. Nitrosodimethylanilin entsteht daraus ein in A. u. W. ll. Farbstoff, der mit Tannin vorgebeizte Baumwolle schön rötlich-blau färbt. (Patentbl. 15. 632. DRP. 75 806. 28/3. 93.)

Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co., Elberfeld, Darstellung eines Diphenylmethanderivates durch elektrolytische Reduktion von p-Nitrotoluol in schwefelsaurer Lösung. Bei der elektrolytischen Reduktion des p-Nitrotoluols in der 6- bis 8-fachen Menge konz. Schwefelsäure entsteht zunächst p-Amidobenzylalkohol. Die Reaktion bleibt indessen bei der Bildung dieses Körpers nicht stehen, sondern es findet unter dem Einfluß der Schwefelsäure eine Kondensation zwischen dem A. u. noch unverändertem Nitrokörper statt, infolge deren ein Diphenylmethanderivat, das Nitroamidophenyltolylmethan als Endprod. erhalten wird. Das Sulfat der Base scheidet sich beim Eingießen der Reaktionsmasse in Eiswasser in langen, seidenglänzenden Nadeln aus; die daraus durch Erwärmen mit Alkalien abgeschiedene Base krystallisiert aus A. in derben, orangefarbenen Krystallen vom F. 119–120°. Bei weiterer Reduktion dieser Verb. erhält man Diamidophenyltolylmethan, dessen Diacetylderivat bei 220° schmilzt. Die Reduktionsprodukte lassen sich diazotieren u. sollen zur Herstellung von Farbstoffen dienen. (Patentbl. 15. 537. DRP. 75 261. 19/2. 93.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., Darstellung von β -Chloranthrachinon. Ebenso wie die KW-stoffe selbst, lassen sich auch deren Halogen-

substitutionsprodukte mit Phtalsäureanhydrid bei Ggw. von Aluminiumchlorid kondensieren, und man erhält so z. B. unter Verwendung von Chlorbenzol die Chlorbenzoyl-o-benzoësäure; diese liefert beim Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure β -Chloranthrachinon. Die Chlorbenzoyl-o-benzoësäure schmilzt bei 147–148°; das β -Chloranthrachinon ist identisch mit dem von RÉE aus Benzoyl-m-chlor-o-benzoësäure erhaltenen. (Patentbl. 15. 537. DRP. 75 288. 5/10. 93.)

Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co., Elberfeld, Darstellung von substituierten α , β -Naphtylendiaminen, bezw. deren Sulfosäuren. Erhitzt man Naphtylamin-sulfosäuren, in welchen die Sulfo- und Amidogruppen in Metastellung zueinander stehen, mit primären aromatischen Aminen u. deren Salzen auf höhere Temperatur, so gelangt man zu substituierten Naphtylendiaminen, bezw. deren Sulfosäuren. So erhält man z. B. beim Erhitzen der α -Naphtylamin-disulfosäure mit Anilin u. salzsaurem Anilin auf 150–170° eine Diphenylnaphtylendiaminsulfosäure, indem ein Sulfosäurerest durch die Anilidogruppe ersetzt wird, wobei schweflige Säure entweicht. Die Reaktion wurde ausgedehnt auf die α , β -Naphtylamin- β , β -disulfosäure, α -Naphtylamin- β , α -disulfosäure und α -Naphtylamin- β , β , α -trisulfosäure; von Aminen wurden verwendet: Anilin u. p-Toluidin. (Patentbl. 15. 563. DRP. 75 296. 12/4. 93.)

Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co., Elberfeld, Darstellung von α , α -Amidonaphtol- α , α -sulfosäure. Während beim Erh. der α -Naphtylamin-disulfosäure S mit Alkalien auf 230–250° nicht nur eine Sulfogruppe, sondern gleichzeitig auch die Amidogruppe durch Hydroxyl ersetzt wird, gelingt es bei einer Temperatur von 200–210°, die entsprechende α , α -Amido- α , α -naphtol- α , α -sulfosäure darzustellen. Sie ist selbst in heißem W. schwer l.; Eisenchlorid erzeugt in ihren Lsgg. eine smaragdgrüne Färbung; durch salpetrige Säure entsteht eine gelbrote, ll. Diazoverb. Beim Erhitzen mit Alkali über 200° geht die Amidonaphtolsulfosäure in die α , α -Dioxy-naphtalin- α -sulfosäure des Patentes Nr. 67829 über. (Patentbl. 15. 563. DRP. 75 317. 11/10. 91.)

Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co., Elberfeld, Darstellung der α , β -Naphtylamin- β , β -sulfosäure aus α -Naphtylamin durch aromatische Amidosulfosäuren. Erhitzt man Sulfanilsäure, o-Toluidin-m-sulfosäure, p-Toluidin-m-sulfosäure, m-Toluylendiaminsulfosäure, Benzidinmono- oder -disulfosäure mit α -Naphtylamin, mit oder ohne Zusatz von salzsaurem α -Naphtylamin, so bildet sich in allen Fällen die gleiche Sulfosäure, und zwar besitzt dieselbe unerwarteter Weise die Zus. einer α -Naphtylaminmonosulfosäure. Sonach wandert die Sulfogruppe beim Erh. von Amidosulfosäuren der Benzolreihe mit α -Naphtylamin aus dem Benzol- in den Naphtalinkern. Die resultierende α -Naphtylaminmonosulfosäure ist vollkommen einheitlich und bei richtig geleiteter Schmelze sofort chemisch rein. Eine vergleichende Unters. dieser Säure mit den bekannten α -Naphtylaminmonosulfosäuren ergab ihre Identität mit der α -Naphtylamin-o-sulfosäure des Patentes Nr. 56 563. (Patentbl. 15. 563. DRP. 75 319. 30/7. 92.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, Darstellung eines blauen Azofarbstoffes aus α , α -Dioxynaphtalin- α , β -disulfosäure (S). Durch Kombination der Diazoverb. der in der Patentschrift Nr. 58 614 beschriebenen Amidonaphtoxylessigsäure mit der α , α -Dioxynaphtalin- α , β -disulfosäure (S) gelangt man zu einem blauen Wollfarbstoff, der besonders durch die Klarheit der Nuance, sowie durch sein Egalisierungsvermögen ausgezeichnet ist. Die Darst. erfolgt ebenso wie bei Verwendung der im Hauptpatent genannten Diazoverbb. bei Ggw. von Natriumacetat. (Patentbl. 15. 564. DRP. 75 356. 11/10. 91. — II. Zus.-Pat. zu 57 021. 7/6. 90. — C. 91. II. 511 u. I. Zus.-Pat. zu 73 551, vgl. C. 94. I. 1134.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, Darstellung eines blauen Azofarbstoffes aus α , α -Dioxynaphtalin- α , α -sulfosäure (S). Verwendet man in dem Verfahren des Hauptpatentes an Stelle der dort genannten Amine die in der Patentschrift Nr. 58 614 beschriebene Amidonaphtoxylessigsäure u. kombiniert deren Diazoverb. mit α , α -Dioxynaphtalin- α , α -sulfosäure, so erhält man einen wertvollen, rötlich blauen Farbstoff, der besonders durch die Klarheit der Nuance, sowie durch sein Egalisierungsvermögen ausgezeichnet ist. Das Herstellungsverfahren ist dasjenige

des Hauptpatentes; die Kuppelung erfolgt bei Ggw. von Natriumacetat. (Patentbl. 15. 564. DRP. 75 357. 11/10. 91. — IV. Zus.-Pat. zu 54 116. 25/10. 89. — Vgl. C. 91. I: 520 u. III. Zus.-Pat. zu 64 017, vgl. C. 92. II. 1086.)

Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co., Elberfeld, Darstellung roter bis violetter Azofarbstoffe aus den Tetrazoverbindungen von Diamidodiphenoläthern. Verwendet man in dem Verfahren des Patentes Nr. 40 247 zur Herstellung gemischter Disazofarbstoffe als Komponenten die CLÈVE'schen α -Naphthylamin- β_1 - und β_2 -sulfosäuren, so erhält man rote bis violette Farbstoffe, welche besonders dadurch ausgezeichnet sind, daß sie nach dem Ausfärben auf der ungebeizten Baumwollfaser sich weiter diazotieren und mit Phenolen und Aminen, sowie deren Sulfo- und Carbonsäuren kuppeln lassen. Die so erhaltenen Färbungen sind völlig waschecht. Das Verf. ist demjenigen des Patentes Nr. 40 247 analog; die Kombination der CLÈVE'schen Säuren erfolgt bei Ggw. von Natriumacetat. (Patentbl. 15. 564. DRP. 75 411. 10/12. 91. — VII. Zus.-Pat. zu 38 802. 19/11. 85. — Vgl. C. 87. 587 u. VI. Zus.-Pat. zu 68 344, vgl. 93. II. 405.)

Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co., Elberfeld, Darstellung von grün-blauen bis grünen Disazofarbstoffen. Durch Kombination der Diazoverbb. derjenigen Amidoazofarbstoffe, welche durch Einw. von Diazoverbb. auf α_1 -Amido- β_1 -naphtholäther erhalten werden, mit den α_1 - α_2 -Dioxynaphthaliummono- u. -disulfosäuren (SCHÖLLKOPF) erhält man grüne Azofarbstoffe, welche sich durch große Klarheit auszeichnen und die grünen Rosanilinfarbstoffe durch ihre Lichtechtheit weit übertreffen. In stärkeren Ausfärbungen erhält man blautichig grün- bis tiefgrün-schwarze Nuancen. Wegen der Peristellung der Hydroxylgruppen in den als Komponenten benutzten Dioxynaphthalinsulfosäuren können die vorgenannten Farbstoffe vorteilhaft auch zum Färben von gebeizter (z. B. chromierter) Wolle benutzt werden. Man gelangt so zu gleichfalls wertvollen, im allgemeinen noch grüneren Nuancen. (Patentbl. 15. 590. DRP. 75 551. 29/7. 90.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, Darstellung von Azofarbstoffen aus aromatisch substituierten α_1 - α_2 -Naphthylaminsulfosäuren. Während die bisher aus Diazoverbb. und alkylierten Naphthylaminderivaten dargestellten Farbstoffe beim Erwärmen mit Säuren zerstört werden, erleiden die mittels der Phenyl- und Tolylnaphthylaminsulfosäuren der Patente Nr. 70 349 u. Nr. 71 158 hergestellten Azofarbstoffe keine derartige leichte Zers. Zur Darst. der neuen Farbstoffe lassen sich alle Diazoverbb. von Aminen, Amidophenolen, Amidophenoläthern, Amidoazoprod. der Benzol- und Naphtalinreihe, sowie von Sulfo- und Carbonsäuren dieser Komponenten verwenden. Die Darst. der Farbstoffe geschieht allgemein in der Weise, daß man die betreffende Diazoverb. in eine mit Natriumacetat versetzte Auflösung eines Salzes der betreffenden Alkyl- α_1 -naphthylamin- α_2 -monosulfosäure einfließen läßt und nach längerem Stehenlassen den Farbstoff isoliert. Vor den entsprechenden Farbstoffen aus nicht alkylierten Naphthylaminsulfosäuren zeichnen sich die Produkte durch den blauerer Ton ihrer Ausfärbungen und durch ihre größere Farbkraft aus. Von technischer Wichtigkeit ist besonders noch der Umstand, daß die neuen Azofarbstoffe absolut walkecht sind. (Patentbl. 15. 590. DRP. 75 571. 7/2. 93.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, Darstellung von Diphenylnaphthylmethanfarbstoff-sulfosäuren. Während die Oxydation der aus den alkylierten Amidobenzhydrolen und primären oder sekundären Aminen erhaltenen Leukkörper zu Farbstoffen im allgemeinen nur schwierig gelingt, lassen sich die aus der α -Naphthylamin-o-monosulfosäure und den Hydrolen darstellbaren Leukkörper verhältnismäßig glatt zu blauen, alkalischen Farbstoffen von großer Reinheit der Nuance oxydieren. Man verfährt in der Weise, daß man molekulare Mengen von Tetraalkyldiamidobenzhydrol mit α -Naphthylamin- β -sulfosäure (Patent Nr. 56 563) oder deren Sulfoderivaten (β_1 - β_2 -Disulfosäure, Patent Nr. 62 634, β_1 - α_1 - β_2 -Trisulfosäure u. Patent Nr. 22 545) in verd. schwefelsaurer Lsg. kondensiert, und die Natriumsalze der entstehenden Leukosulfosäuren in essigsaurer Lsg. mit Bleisuperoxyd oxydiert. (Pbl. 15. 659. DRP. 76 073. 31/7. 92.)

Schluss der Redaktion: den 4. Sept. 1894.

Soeben erscheint:

100 000 Artikel.	16 Bände geb. à 10 M. Unentbehrlich für Jedermann.	16 500 Seiten Text.
Brockhaus' Konversations-Lexikon. 14. Auflage.		
9 500 Abbildungen.	Jubiläums-Ausgabe. 300 Karten. 130 Chromos.	9 80 Tafeln.

Jute-Sackband,

4 fach bis 6 fach à 60 Pf. per Kilogr., 8 fach
bis 11 fach à 65 Pf. per Kilogr.

Sackcordel,

gute, starke Qualität à 75 Pf. per Kilogr.

Plombenschnur

zum Zubinden der Säcke, welche plom-
biert werden sollen, à 100 Pf. per Kilogr.

Näh-Bindfaden

zum Zünähen der Säcke à 110 Pf. per
Kilogr. liefern als Spezialität [188

Brüder Holtschmidt,
Braunschweig. 67.

Verlag von Leopold Voss in **Hamburg.**

Lehrbuch

der

Allgemeinen Psychologie.

Von

Dr. Johannes Rehmke,

o. ö. Professor der Philosophie zu Greifswald.

1894. Preis **M 10.—**

Japanlackfarbe,

peinture brillante du Japon,
schützt Holz und Metalle gegen atmo-
sphärische Einflüsse besser als Ölanstrich
oder Lacküberzug. [118

Sociëtat Molijn & Co., Rotterdam.

Verlag von Leopold Voss in **Hamburg, Hohe Bleichen 34.**

Soeben erschienen:

Jahrbücher der

Hamburgischen Staatskrankenanstalten.

Herausgegeben

von den Ärzten dieser Anstalten unter Redaktion von

Prof. Dr. Th. RUMPF,

Direktor des Neuen Allgemeinen Krankenhauses Hamburg-Eppendorf.

Band III.

Jahrgang 1891/1892. Mit 46 Abbildungen im Text und 18 Tafeln.

1894. Preis gebunden M 20.—.

*Dieser Band ist besonders wertvoll durch die zahlreichen wissenschaft-
lichen Arbeiten und statistischen Berichte über die grosse Cholera-
epidemie des Jahres 1892. Daneben enthält er eine reiche Auswahl
wertvoller Veröffentlichungen aus fast allen Gebieten der Medicin, die dem
grossen Material der verschiedenen Abteilungen entstammen, sowie nament-
lich eingehende Beschreibungen der hygienischen Einrichtungen des Neuen
Allgemeinen Krankenhauses.*

Platinschmelze und Platinaffinerie

der Tentelew'schen chemischen Fabrik bei St. Petersburg. [140]
Chemisch reines Platin in Barren, Blech, Draht (hart oder weich), Tiegel, Schalen,
Konzentrationsgefäße für Schwefelsäure und sonstige Geräte, auch nach Zeichnung.
Platinbruch wird in Zahlung genommen. — Adresse:

Tentelew'sche chemische Fabrik, St. Petersburg.

Verlag von Leopold Voss in Hamburg, Hohe Bleichen 34.

Das mikroskopische Gefüge der Metalle und Legierungen.

Vergleichende Studien

von

H. Behrens,

Professor an der Polytechnischen Schule in Delft.

Mit 3 Figuren im Text und 123 Figuren auf 16 Tafeln.

1894. Preis gebunden M. 14.—.

... Das Werk sei nicht nur allen Forschern auf diesem Gebiete, sondern auch allen Verwaltungen von Werkstätten zur Metallbearbeitung angelegentlich empfohlen.

Zeitschrift für das Berg-, Hütten- und Salinenwesen im Preussischen Staate,
Bd. 42, Heft 2.

Bekanntlich ist schon seit längerer Zeit das Streben namhafter Forscher darauf gerichtet, verschiedene Eigenschaften der Legierungen und besonders des Eisens, welche sich aus der chemischen Zusammensetzung allein nicht erklären lassen, durch Zuhilfenahme der mikroskopischen Analyse zu begründen. Professor H. Behrens hat sich nun in sehr anerkennenswerter Weise der höchst mühevollen Aufgabe unterzogen, die Arbeiten der verschiedenen Gelehrten mit Eingliederung seiner eigenen Untersuchungen zusammenzustellen, und bietet uns ein Gesamtbild des bis jetzt Erreichten in seinem Werke dar. ...

Einen ganz besonderen Wert verleihen dem Werke die auf 16 Tafeln verteilten Figuren. Ich glaube, dass auch gerade infolge dieser vorzüglichen Abbildungen das Buch den Interessenten sehr willkommen sein wird.

Glückauf (Essen), April 1894.

Das die Resultate langjähriger Studien enthaltende Werk bringt wichtige neue Beiträge zur Kenntnis der Metalle und dürfte vielfach auch den Mineralogen und Geologen interessieren. Die sehr sauber ausgeführten Tafeln werden fernere vergleichende Studien sehr erleichtern.

Zeitschrift für praktische Geologie (Berlin), Mai 1894.

„Universal“-Knet- und Misch-Maschine.

Patent Werner-Pfleiderer.

[93]



Schutzmarke.

Beste Maschine für alle in der chemischen, pharmazeutischen und keramischen Industrie vorkommenden Mischungen, Knetungen, Malazierungen, Incorporierungen, Emulsionen etc.

Ferner Spezialitäten:

Walzwerke, Pressen, Pillenmaschinen, Siebmaschinen etc.

Werner & Pfleiderer,
Cannstatt — Berlin — Wien — Paris — London.

Pa. Referenzen. Patente in allen Ländern.

69 nur höchste Auszeichnungen. Chicago 1893: 2 Medaillen, 6 Diplome.

Central-Blatt.

Vollständiges Repertorium

für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie.

Redaktion: Professor Dr. Rudolf Arendt
in Leipzig-Gohlis, Sidonienstrasse 7, I.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Dr. G. BODLÄNDER in Clausthal i/H. — Dr. E. FROMM in Freiburg i. B. — Dr. HEFELMANN in Dresden. — Prof. Dr. JANECEK in Agram. — Dr. RICH. JOS. MEYER in Berlin. — Dr. F. MUHLEBT in Prag. — Prof. Dr. W. NERNST in Göttingen. — Prof. Dr. F. NIES in Hohenheim. — Prof. Dr. R. SACHSSE in Leipzig. — Dr. A. SAUER in Heidelberg. — Dr. V. WACHTER in Nördlingen. — Dr. A. WIHTOL in St. Petersburg.

Verlag von LEOPOLD VOSS in HAMBURG, Hohe Bleichen 34.

LXV. Jahrgang (IV. Folge. VI. Jahrgang) Band II.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände.

Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben. Preis des Bandes 30 Mark.

Inhalt: Allgemeine und physikalische Chemie. S. Rideal, Über den Jodwert des Sonnenlichtes etc. 577. — P. Frankland und J. Mac Gregor, Das Maximum der Molekularablenkung in der Reihe der Äther der aktiven Diacetyl-glycerinsäure 577; Beobachtungen über den Einfluß der Temperatur etc. 577. — A. Piutti, Molekulare Asymmetrie etc. 577. — M. Carey Lea, Über den Prioritätsanspruch von Prof. Spring 577. — W. Spring, Erwiderung auf vorhergehende Zeilen von M. Carey Lea 577. — H. J. Hamburger, Bestimmung der osmotischen Spannung eweißhaltiger Flüssigkeiten etc. 577. — T. E. Thorpe u. J. W. Rodger, Die vermeintliche Beziehung zwischen der Löslichkeit eines Gases und der Zähigkeit des Lösungsmittels 578. — G. Tammann, Einfluß des Druckes auf die Eigenschaften von Legg. 578. — E. Ruppın, Volumänderungen bei der Neutralisation starker Säuren etc. 579. — M. von Recklinghausen, Methoden und Apparate zur Verfolgung von Gasreaktionen bei gewöhnlicher Temperatur etc. 579. — Thos. Ewan, Geschwindigkeit der Oxydation von Phosphor etc. 580. — P. J. Hartog, Unterscheidung zwischen Gemischen und Verbb. 580.

Anorganische Chemie. E. H. Cook, Einwirkung der Wärme auf Jodate etc. 580. — Gerhard Krüss und Edmund Thiele, Über den Lösungszustand des Jods etc. 580. — M. D. Dougal, Eine Probe alten schottischen Eisens 583. — Edgar F. Smith u. Philip Maas, Versuche mit den Oxyden von Niob und Tantal 583.

Organische Chemie. T. Marie, Extraktion der freien Säuren aus dem Bienenwachs 584. — Ed. Schär, Das Verhalten des Chloralhydrates zu Alkohol 584. — Louis Henry Einwirkung der Haloidsäuren auf Formaldehyd etc. 584. — Rudolf Hefelmann, Über rechtsdrehende Bienenhonige 584. — O. Wallach, Zur Kenntnis der Terpene etc. 586. 587. — E. Bueker u. C. Stabıl, Einwirkung von Camphersäureanhydrid auf Benzol etc. 589. — O. Doebner, über α -Alkylcinchoninsäure etc. 589. — O. Doebner und Eduard Ferber, Über Amidoderivate der α -Phenyleinchoninsäure 590.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie. Marco T. Lecco, Zur Beurteilung der stark eisenhaltigen Grundwässer 591. — L. Vaudin, Über die Citronensäure etc. in der Milch 591. — Bardet, Über den Nährwert des Grahambrotes 592. — F. Filsinger, Über die Unters. der amerikanischen Ringäpfel 592. — Rudolf Hefelmann, Über die Durchführbarkeit einer polizeilichen Butterkontrolle 592.

Agrikulturchemie. M. Märcker, Der Wirkungswert verschiedener Thomasphosphatmehle etc. 594; Die Wasserverdunstung unter dem Einfluß von Kalisalzen etc. 595.

Analytische Chemie. Edgar F. Smith und Paul Heyl, Verwendung von Quecksilberoxyd bei der Analyse 596. — William T. Burgess, Apparat zum Probenehmen von Wasser etc. 598. — J. C. Boot, Über einige am Apparate von Romyn zur Bestimmung des Sauerstoffes im Wasser angebrachte Verbesserungen 598. — A. Bomboletti, Fehlerquellen bei der hydrotimetrischen Analyse 599. — C. Kippenberger, Zur titrimetrischen Trennung von Hydroxyden, Carbonaten und Dicarbonaten der Alkalien, alkalischen Erden etc. 599. — Emilio Cavazzani u. Angelo Cecconi, Die Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl-Willfarth und nach Stock 600. — Julius Langer, Neue volumetrische Bestimmung reiner Phosphorsäurelösungen 600. — C. Glücksmann, Bemerkungen zur vorstehenden Arbeit von J. Langer 601. — G. Nass, Quantitative Bestimmung von Mangan etc. mittels der Oxalatmethode nach A. Classen 601. — Lamal, Über eine neue Morphinreaktion 602. — Quinquand, Bestimmung des Harnstoffs im Blute 602. — E. H. Farr u. R. Wright, Gravitimetrische und volumetrische Methoden zur Bestimmung der Alkaloide in narkotischen Extrakten 602. — E. Hotter, Die Bestimmung des Gerbstoffes in Obstsäften 603. — G. Lunge u. M. Schochor-Tscherny, Die Wertbestimmung von Mergeln für hydraulische Zwecke durch chemische Analyse 603.

Technische Chemie. F. Knapp, Der feurige Fluß etc. 605. — H. Claassen, Die Alkalität der Säfte 605. — Fr. Turiè, Weine von Salzböden 606. — Anton Kukla, Verwendung von schwefliger Säure bei der Mälzerei 606. — v. Schroeder, Unters. über den Wassergehalt des lufttrockenen lohgaren Leders 607.

Patente 607.

Namenregister.

Bardet 592.	Frankland, P. 577.	Langer, J. 600.	Schär, E. 584.
Bomboletti, A. 599.	Glücksmann, C. 601.	Iea, M. C. 577.	Schochor-Tscherny, M. 603.
Boot, J. C. 598.	Gregor, J. M. 577.	Lecco, M. T. 591.	Schroeder, v. 607.
Burcker, E. 589.	Hamburger, H. J. 577.	Lunge, G. 603.	Smith, E. F. 583. 596.
Burgess, W. T. 598.	Hartog, P. J. 580.	Maas, P. 583.	Spring, W. 577.
Cavazzani, E. 600.	Hefelmann, R. 584.	Märcker, M. 594. 595.	Stabil, C. 589.
Cecconi, A. 600.	592.	Marie, T. 584.	Tammann, G. 578.
Claassen, H. 605.	Henry, L. 584.	Nass, G. 601.	Thiele, E. 580.
Cook, E. H. 580.	Heyl, P. 596.	Piutti, A. 577.	Thorpe, T. E. 578.
Doebner, O. 589. 590.	Hotter, E. 603.	Quinquand 602.	Turiè, F. 606.
Dougal, M. D. 583.	Kippenberger, C. 599.	Recklinghausen, M. v. 579.	Vaudin, L. 591.
Ewan, T. 580.	Knapp, F. 605.	Rideal, S. 577.	Wallach, O. 586. 587.
Farr, E. H. 602.	Krüsa, G. 580.	Rodger, J. W. 578.	Wright, R. 602.
Ferber, E. 590.	Kukla, A. 606.	Ruppin, E. 579.	
Filsinger, F. 592.	Lamal 602.		

Aufnahme
bei Rudolf Messe
Annoncen-Expedition
für sämtliche Zeitungen
Deutschlands u. d. Auslandes.

Anzeigen.

Insertions-Gebühren
für die
60 mm breite Petitzeile:
20 Pfennige.

Hamburg, Berlin, Breslau, Chemnitz, Köln a. Rh., Dresden, Frankfurt a. M., Leipzig, Magdeburg, Mannheim, München, Nürnberg, Prag, Stuttgart, Wien, Zürich, London.

Verlag von Leopold Voss in Hamburg, Hohe Bleichen 34.

Soeben erschien:

Die Desinfektions-Vorrichtungen und Vorsichtsmaßregeln gegen die Übertragung ansteckender Erkrankungen im Neuen Allgemeinen Krankenhaus.

Von

Oberarzt Dr. Rumpel, Baudirektor Zimmermann und
Professor Dr. Rumpel.

Mit 4 Lichtdrucktafeln und Abbildungen im Text.

Preis M. 8.50.

Digitized by Google

Sonderabdruck aus „Jahrbücher der Hamburgischen Staatskrankenanstalten“, Band III.

Chemisches Central-Blatt.

1894 Band II.

Nr. 13.

26. September.

Allgemeine und physikalische Chemie.

S. Rideal, *Über den Jodwert des Sonnenlichtes in den Hochalpen*. Im Januar 1893 hat der Vf. im Ober-Engadin festgestellt, welche Jodmenge durch die Exposition gegen das Tageslicht aus Jodkaliumlsgg. ausgeschieden wurde. Diese Vers. hat **A. W. Rideal** im Dezember 1893 und Januar und Februar 1894 fortgesetzt. Es zeigte sich, daß die in einer Stunde ausgeschiedene Jodmenge sehr erheblich von der Bewölkung abhing. Aus 100 ccm Jodlösung wurden in einer Stunde im Maximum 14,52 mg Jod bei vollem Sonnenlicht ausgeschieden und im Minimum 3,53 mg bei bedecktem Himmel. Der Mittelwert war 1893 8,41 und 1893/94 7,05 mg. (British Association. Oxford Meeting [Section B.]; Chem. News 70. 90—91. 24/8.) **BODL.**

P. Frankland und J. Mac Gregor, *Das Maximum der Molekularablenkung in der Reihe der Äther der aktiven Diacetylglycerinsäure*. (J. Chem. Soc. London 65. 750—60. — C. 94. II. 404.) **ARENDT.**

P. Frankland und J. Mac Gregor, *Beobachtungen über den Einfluß der Temperatur auf die optische Aktivität der Flüssigkeiten*. (J. Chem. Soc. London 65. 760—72. — C. 94. II. 403.) **ARENDT.**

A. Piutti, *Molekulare Asymmetrie und das Rotationsvermögen organischer Verbindungen*. Vf. bespricht eine Anzahl von Fällen, in denen das Rotationsvermögen der Verbb. nicht im Einklange mit der von GUYE aufgestellten Regel steht, u. führt eine Reihe neuer Beispiele derselben Art aus den Asparaginsäurederivaten an. (Gaz. chim. ital. 24. I. 85—97. 31/7. Neapel.) **SACHSSE.**

M. Carey Lea, *Über den Prioritätsanspruch von Prof. Spring* (vgl. 94. I. 809). Es wird betont, daß das Ziel u. der Gegenstand der Unterss. des Vfs. über die *Umwandlungen von mechanischer in chemische Energie* völlig verschieden von denen der SPRING'schen Arbeiten seien, da die ersteren sich nur auf endothermische Rkk. bezögen u. somit vollständig originell seien, während SPRING sich speziell mit der Frage beschäftigt habe, unter welchen Bedingungen mechanische Energie exothermische Rkk. veranlassen könne. (Z. anorg. Ch. 7. 50—51. 4/8. [4/5.] Philadelphia.) **MEYER.**

W. Spring, *Erwiderung auf vorhergehende Zeilen von M. Carey Lea*. SPRING hebt CAREY LEA gegenüber (s. vorstehendes Ref.) hervor, daß seine Ansprüche sich nicht speziell auf die eine oder die andere Thatsache des in Frage kommenden Themas gründen, sondern auf dieses Thema selbst. (Z. anorg. Ch. 7. 51. 4/8. [30/6.] Lüttich.) **MEYER.**

H. J. Hamburger, *Über die Bestimmung der osmotischen Spannung eiweißhaltiger Flüssigkeiten mittels der Erniedrigung des Erstarrungspunktes*. Die meisten Substanzen, besonders die Salze, besitzen wasseranziehende Kraft; man nennt die letztere auch „osmotische Tension“. Zur Bestimmung der letzteren dienen drei Verfahren; das erste beruht darauf, aus der Erniedrigung des Erstarrungspunktes auf die wasseranziehende Kraft zu schließen (DE COPPET, RAOULT, BECKMANN), zweitens das plasmolytische Verfahren von DE VRIES und die Methode des Vf., beruhend auf

Beobachtung der Blutkörperchen. Die letztere hat gewisse Vorzüge vor der zweiten, weshalb sie Vf. bei seinen Unterss. mit Vorliebe verwendet. Die Bestimmung des Erstarrungspunktes geschieht mit dem BECKMANN'schen Apparate; als Kältemischung dient Eis u. Kochsalz. Vorverss. ergaben für die Erstarrungspunkte dieser Mischung bei 1% Kochsalz eine Erniedrigung um 0,606° C.

Das wasserentziehende Vermögen des Pferdeblutserums, durch den Erstarrungspunkt festgestellt, ist eben so groß, als eine 0,983% NaCl-Lösung; nach des Vf. Methode wurde die Zahl 0,988% erhalten. Die beiden Verff. zeigten auch Übereinstimmung bei Verwendung von Rinder Serum und bei einem pleuritischen Exsudat von einem Pferde. Handelt es sich bei dem Verf. des Vf. um stark rotgefärbte seröse Fl., so kann man letztere ohne Nachteil für das Resultat mit dem gleichen Volum W. verdünnen. Bei Ermittlung des Erstarrungspunktes ist aber die Verdünnung nicht ohne Einfluss, man erhält mit wachsender Menge Wasser niedrigere Resultate. Diese Erscheinung beruht wahrscheinlich auf Dissociation einiger im Serum u. Blut vorhandenen Stoffe, welche stärker wird bei größerer Wassermenge, indem die in Freiheit gesetzte Menge von Alkali oder Säure dadurch beeinflusst wird. RAOULT sowohl, als Vf. haben gefunden, daß Säuren u. Alkalien eine größere wasseranziehende Kraft im freien Zustande besitzen, als im Zustande ihrer Salze. Die freien Alkalien und Säuren besitzen dieses Vermögen auch, wenn man ihnen Serum hinzugefügt hat.

Für die Bestimmung der osmotischen Tension seröser, bzw. albuminöser Fl. findet Vf. die Erstarrungsmethode sehr empfehlenswert. Man muß aber stets unter gleichen Bedingungen arbeiten und Tag für Tag den Gefrierpunkt des destillierten Wassers mittels des Thermometers kontrollieren. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 13. 1877 bis 79. 16/8. [März.] Utrecht.)
PROSKAUER.

T. E. Thorpe und J. W. Rodger, *Die vermeintliche Beziehung zwischen der Löslichkeit eines Gases und der Zähigkeit des Lösungsmittels.* (J. Chem. Soc. London 65. 782—88. — C. 94. II. 406.)
ARENDT.

G. Tammann, *Über den Einfluss des Druckes auf die Eigenschaften von Lösungen.* Aus dem Parallelitätsgesetze der thermodynamischen Oberflächen können nach der Theorie des Vf. (94. I. 988. 1108) die Unterschiede ΔK zwischen dem Binnendrucke der Lsg. und des Lösungsmittels gefunden werden. Vf. zeigt nun, wie man aus dem Einflusse des äußeren Druckes auf eine beliebige physikalische Eigenschaft die gleichen Werte ableiten kann. Die gleichen Änderungen der Eigenschaft einer Lsg., welche durch Änderung des Binnendruckes hervorgerufen werden, können auch durch Änderungen des äußeren Druckes erfolgen; indem Vf. nun voraussetzt, daß die Änderungen der betreffenden Eigenschaften gleich groß sind, wenn einmal der Binnendruck, ein zweites Mal der äußere Druck gleichviel variiert wird, gelangt er zu dem Schlusse, daß für diejenigen äußeren Drucke, bei denen Lsgg. verschiedene Konzentration eine gleiche Änderung einer Eigenschaft erfahren, auch der Einfluss einer Änderung des äußeren Druckes gleich groß sein muß. Hieraus lassen sich nun aber die gesuchten ΔK -Werte berechnen.

Als Beispiel für obige Theorie diskutiert Vf. einige 1885 von FINK angestellte Versuche über die Abhängigkeit des elektrischen Leitungsvermögens vom äußeren Drucke. Thatsächlich liefert die Berechnung dieser Vers. Werte des Binnendruckes, die mit den früher erhaltenen übereinstimmen.

Bei Chlornatriumlsgg. sind die aus FINK's Messungen berechneten ΔK etwas größer, als die aus den spezifischen Volumen gefundenen, während bei Zinksulfatlsgg. das Gegenteil stattfindet. Mangelhaft ist die Übereinstimmung bei Salzsäure. — Gleichzeitig berechnet Vf. die Korrektion, die an dem beobachteten Leitungsvermögen anzubringen ist, um dieselben von dem Einflusse des mit der Konzentration etc.

ändernden Binnendruckes zu befreien. Diese Berechnung ist wichtig, weil die so korrigierten Leitungsvermögen für die Berechnung des Dissociationsgrades zu verwenden sind. — Was die Ursachen der Änderung des Leitungsvermögens durch äusseren Druck betrifft, so scheint die Verbesserung der Leitfähigkeit bei steigendem äusseren Drucke hauptsächlich auf eine Verminderung der Ionenreibung zurückzuführen zu sein. (Z. physik. Chem. 14. 433—45. 24/7. Dorpat.) NERNST.

E. Ruppin, *Volumänderungen bei der Neutralisation starker Säuren und Basen.* Die D-Bestimmungen wurden mittels eines SPRENGEL-OSTWALD'schen Pyknometers von ca. 50 ccm Inhalt bis auf wenige Einheiten der fünften Dezimale ausgeführt und auf W. von 25° bezogen. Wegen der zahlreichen ausführlichen Tabellen über die Volume vieler Basen, Säuren und Salze muß auf das Original verwiesen werden; in theoretischer Hinsicht stimmen die Beobachtungen, soweit es die unvollständige Dissociation der Legg. gestattet, mit der Forderung der Dissociationshypothese überein, wonach die Volumänderung bei der Neutralisation einer starken Basis durch eine starke Säure in allen Fällen gleich groß sein soll. (Z. physik. Chem. 14. 467—86. 24/7. Phys.-chem. Lab. Leipzig.) NERNST.

M. von Recklinghausen, *Methoden und Apparate zur Verfolgung von Gasreaktionen bei gewöhnlicher Temperatur zur Beobachtung der Volumänderungen.* (Mit neun Textfiguren.) Um den Verlauf von Gasreaktionen mit Ausschluss von Absorptionsmitteln messend zu verfolgen, hat Vf. folgende Apparate brauchbar gefunden. Das Reaktionsgefäß 100 ccm ist von einem schlangenförmigen Rohre umgeben (Fig. 39), das aus einem Glasrohr von 1,5 mm Lumen besteht u. mit dem Volumographen kommuniziert. Als letzteren benutzte Vf. den in physiologischen Laboratorien gebräuchlichen sogenannten Plethysmographen (Fig. 40). Er besteht aus zwei mit W. gefüllten breiten Trögen, die durch eine Röhre kommunizieren. Auf dem einen oben offenen Troge schwimmt ein Stück Kork, das fast die ganze Breite des Troges einnimmt. Die Bewegungen des Korkes, die durch Änderung des Wasserniveaus hervorgerufen werden, zeichnet ein Hebel auf einer beruften Trommel auf. Der zweite Trog ist oben und unten geschlossen, die abgesperrte Luft steht durch ein Chlorcalciumrohr mit dem oben erwähnten Schlangenrohre und Reaktionsgefäße in Verb.

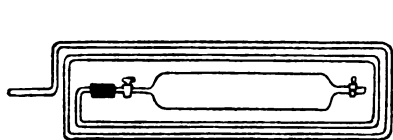


Fig. 39.

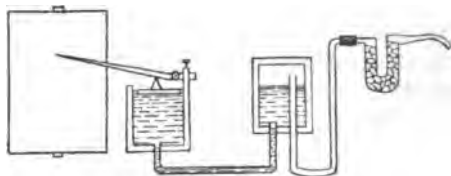


Fig. 40.

Dehnen sich im letzteren die Gase aus, so wird der Kork gehoben, und man erhält auf der Trommel einen nach aufwärts gerichteten Bogen. Bei der Untersuchung von Chlorknallgas wurde das Reaktionsgefäß zunächst mit Wasserstoff und hierauf mit dem halben Volum Chlor gefüllt. Die Luft in dem Schlangenrohre wirkte gleichsam als Sperrflüssigkeit.

Es ergab sich, daß Chlorknallgas im Augenblicke der Belichtung sich stark ausdehnt, und daß das alte Volum erst erreicht wird, wenn die Rk. beendet ist; die Ausdehnung verschwindet auch vor der Beendigung, wenn das lichtempfindliche Gemenge verdunkelt wird. Ähnlich verhält sich das Kohlenoxydchlorgemisch, nur wird nicht das Anfangsvolum, sondern die Hälfte am Ende der Rk. erreicht. Bei dem nicht lichtempfindlichen Gemenge von Äthylen und Chlor war niemals Ausdehnung bis Beginn der Rk. zu bemerken; Vf. meint schließen zu dürfen, daß Ausdehnung

für eine durch Belichtung eingeleitete Rk. charakteristisch sei. (Z. physik. Chem. 14. 491—505. 24/7. Lab. Heidelberg.)
NERNST.

Thos. Ewan, *Über die Geschwindigkeit der Oxydation von Phosphor, Schwefel und Aldehyd.* Zwischen Phosphor und feuchtem Sauerstoff findet bei 20° keine Rk. statt, wenn der Sauerstoffdruck größer als 700 mm ist. Bei fallendem Druck nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit erst schnell zu, bleibt dann nahezu konstant und fällt schließlich. Die Rk. erfolgt wahrscheinlich zwischen Phosphordampf und Sauerstoff. Die Menge des vorhandenen Phosphordampfes hängt von der Geschwindigkeit ab, mit der der Phosphor verdampft, u. diese Geschwindigkeit wächst bei vermindertem Sauerstoffdruck. Unter Berücksichtigung dieses Wechsels in der Verdampfungsgeschwindigkeit nach einer von STEFAN abgeleiteten Formel ist bis zu einem Druck von 500—600 mm die Reaktionsgeschwindigkeit dem Sauerstoffdruck proportional. Bei Anwendung von *getrocknetem Sauerstoff* beginnt die Rk. erst bei einem Druck von 200 mm bei 20°. Unter Berücksichtigung der Verdampfungsgeschwindigkeit des Phosphors steigt die Oxydationsgeschwindigkeit bei fallendem Druck schnell bis zu einem Maximum und nimmt dann proportional der Quadratwurzel aus dem Sauerstoffdruck ab. Der Verlauf der Rk. war indes, wahrscheinlich wegen Bildung eines niedrigeren Oxyds auf der Oberfläche des Phosphors, unregelmäßig.

Bei Anwendung von *Schwefel* verlief die Oxydation regelmäßiger und bei 16° mit genügender Geschwindigkeit. Hier zeigte sich unter Berücksichtigung des Wechsels in der Verdampfungsgeschwindigkeit des Schwefels, daß zwischen 40 und 800 mm Sauerstoffdruck (den Beobachtungsgrenzen) die Reaktionsgeschwindigkeit proportional der Quadratwurzel aus dem Sauerstoffdruck ist. Um von der Verdampfungsgeschwindigkeit unabhängig zu sein, studierte der Vf. die Rk. zwischen *Aldehyddampf* und Sauerstoff bei 20° im Dunkeln, wobei Essigsäure entsteht. Der Verlauf der Rk. war regelmäßig, und ihre Geschwindigkeit proportional dem Produkt aus dem Druck des Aldehyddampfes und der Quadratwurzel aus dem Sauerstoffdruck bis zu Werten des letzteren von 450 mm. Hieraus geht hervor, daß die Oxydation nur durch den kleinen Teil des Sauerstoffes hervorgerufen wird, der in Atome dissociiert ist. (British Association Oxford Meeting 1894 [Section B.]; Chem. News 70. 90. 24/8.)
BODLÄNDER.

P. J. Hartog, *Über die Unterscheidung zwischen Gemischen und Verbindungen.* Für das beste Unterscheidungsmittel zwischen Gemischen und Verb. hält der Vf. den Umstand, daß der K. der Verb. durch eine Beimengung erhöht und ihr F. erniedrigt wird. (British Association [Section B.]. Oxford Meeting 1894; Chem. News 70. 90. 24/8.)
BODLÄNDER.

Anorganische Chemie.

E. H. Cook, *Einwirkung der Wärme auf Jodate und Bromate.* (J. Chem. Soc. London 65. 802—15. — C. 94. II. 74.)
ARENDT.

Gerhard Krüss und Edmund Thiele, *Über den Lösungszustand des Jods und die wahrscheinliche Ursache der Farbenunterschiede seiner Lösungen.* Die vorliegende Abhandlung bildet einen höchst interessanten u. wertvollen Beitrag zur Beurteilung der Frage nach der Abhängigkeit der chemischen und physikalischen Eigenschaften einer gelösten Substanz vom Lösungsmittel. Handelt es sich darum, eine Ursache für die Farbenunterschiede, d. h. für die Verschiebung der Absorptionsbänder bei Lag. eines Körpers in verschiedenen Lösungsmitteln zu suchen, so kann dieselbe auf einer der drei folgenden Thatsachen beruhen: 1. Auf Bildung von Molekularverb. zwischen Lösungsmittel und gelöster Substanz. 2. Auf Bildung verschieden großer

Molekularkomplexe. 3. Auf Beeinflussung der Lichtabsorption der Lösung durch physikalische Eigenschaften des Lösungsmittels, die zugleich ihren Ausdruck finden in der Stärke des Dispersions- und Brechungsvermögens des Lösungsmittels. Nach diesen Gesichtspunkten wurden die Jodlsgg. untersucht, bei denen ja die Unterschiede, welche durch die Wahl des Lösungsmittels bedingt werden, in den verschiedenen Färbungen am charakteristischsten zu Tage treten. Daß solche verschieden gefärbte Lösungen sich auch chemisch verschieden verhalten, haben GAUTHIER u. CHARPY gezeigt, welche ein differentes Verhalten derselben bei der Einw. auf Amalgame konstatieren konnten.

Molekulargröße des Jods in seinen Lösungen. Die früheren Molekulargewichtsbestimmungen durch Messung des Gefrierpunktes und der Dampfspannung haben zu verschiedenen Resultaten geführt. Aus den Beobachtungen von PATERNO und NASINI, von LOEB und von GAUTHIER und CHARPY schien hervorzugehen, daß die Molekulargröße des Jods in den verschieden gefärbten Lsgg. thatsächlich in den Grenzen J_2 bis J , schwankt, während die Unters. von BECKMANN, HERTZ u. NERNST für die Konstanz der Molekulargröße J_2 sprachen.

Vff. haben die Bestimmungen nach der Siedepunktmethode u. nach der Methode der Gefrierpunktsbestimmung mit großer Sorgfalt wiederholt, indem sie als Lösungsmittel CS_2 , Bzl., Chlf., Ä., A. und Eg. wählten und die Verss. bis zu den möglich stärksten Konzentrationen fortsetzten. Im allgemeinen wurden stets Werte erhalten, welche der Formel J_2 entsprachen. Abweichungen, welche sich bei den Gefrierpunktsbestimmungen in Eg. zeigten, erklären sich aus der geringen Löslichkeit des Jods in diesem Lösungsmittel. In Benzollsg. wurden bei stärkerer Konzentration mittels der Gefriermethode Werte gefunden, die annähernd J_2 entsprachen, wie auch PATERNO und NASINI fanden, ein Umstand, der wahrscheinlich nicht auf dem Vorhandensein größerer Molekularkomplexe, sondern auf der Bildung „fester Lösung“ beruht, zumal die Anwendung der Siedemethode in Bzl. gute Werte für J_2 ergab. Es scheint hiernach, daß die ehemals angenommene verschiedene Größe des Jodmoleküls nicht die Ursache der Farbenunterschiede u. des verschiedenen chemischen Verhaltens seiner Lösungen ist.

Existieren in den Jodlösungen Verbindungen zwischen Jod und Lösungsmittel? Obwohl diese Annahme im Hinblick auf eine ganze Anzahl von Körpern, welche das Jod wahrscheinlich in Molekularbindung enthalten, nichts Unwahrscheinliches hat, so schien dieselbe doch zunächst mit dem obigen Resultate der Molekulargewichtsbestimmungen im Widerspruch zu stehen; Vff. wenden sich daher zur Prüfung der unter 3. aufgestellten Hypothese, daß die Farbenänderung durch die optischen Eigenschaften der Lösungsmittel bedingt werde.

Beziehungen zwischen den Farben der Jodlösungen und dem Brechungsvermögen der Lösungsmittel. Farbenänderung der Jodlösungen durch Änderung der Temperatur. Die KUNDR'sche Regel, daß „in verschiedenen farblosen Lösungsmitteln im allgemeinen ein Absorptionsstreifen einer darin gelösten Substanz um so mehr nach dem roten Ende des Spektrums verschoben wird, je größer das Brechungs- und Dispersionsvermögen des Lösungsmittels ist“, hat bekanntlich nicht unbedingte Gültigkeit. Es war daher für Jodlsgg. zu prüfen, ob der Übergang der Farbe vom Braun zum Violett in einer größeren Reihe von Lösungsmitteln mit einer regelmäßigen Zunahme der brechenden Kraft derselben in Zusammenhang gebracht werden könne. Es wurden daher in einer Reihe von ca. 30 Lösungsmitteln, deren Jodlsgg. Farben aller Nuancen zwischen Violett und Braun zeigen, Spektraluntersuchungen vorgenommen. Es wurden bestimmt: 1. das Dunkelheitsmaximum und 2. die Lage der Absorptionsbanden in Lösungen gleicher Konzentration. Vergleicht man die bei den verschiedenen Lösungen erhaltenen Resultate, welche tabellarisch übersichtlich zusammengestellt sind, mit den betreffen-

den Werten für das Brechungs- u. das Dispersionsvermögen der einzelnen Lösungsmittel, so zeigt sich, daß allerdings im allgemeinen die Lösungsmittel der violetten Legg. ein stärkeres Brechungs- u. Dispersionsvermögen besitzen, als die der braunen; im einzelnen jedoch finden sich so viele Verstöße gegen die KUNDT'sche Regel, daß der Zusammenhang zwischen Farbe der Legg. und Größe der brechenden Kraft der Lösungsmittel doch nicht ein derartig direkter zu sein scheint, daß die mit seiner Hilfe versuchte Erklärung der verschiedenen Farben der Jodlegg. eine erschöpfende zu nennen wäre. Noch weniger genügt aber eine derartige Erklärung, wenn man in Betracht zieht, daß ähnliche Farbenänderungen bei Jodlegg. in ein und demselben Lösungsmittel schon allein unter dem Einfluß von Temperaturveränderungen hervorgerufen werden. Diese Erscheinung ist bisher quantitativ noch nicht verfolgt worden: es wurde daher die Größe der Verschiebung der Lichtabsorptionen bei Temperaturunterschieden in den Legg. der vorher untersuchten Lösungsmittel genau bestimmt. Aus den beobachteten Verschiebungen geht zunächst hervor, daß die Absorptionsbande durch Steigerung der Temperatur, wie schon bekannt, immer dem roten Ende des Spektrums zu verschoben wird. Die Größe dieser Verschiebung ist merkwürdigerweise derart wechselnd, daß die Legg., die ihrer Farbe nach auf der violetten Seite stehen, gar keine oder nur sehr geringe Verschiebung der Bande zeigen. Am stärksten ist der Einfluß der Temperaturveränderung bei den Mittelfarben. Bei den braunen Legg. nimmt die Größe der Verschiebung wieder etwas ab. Quantitativ übersteigen diese Verschiebungen die bei anderen Substanzen gefundenen Farbenänderungen ganz außerordentlich.

Hiernach würden alle drei zur Erklärung der Farbenänderungen gemachten Annahmen im negativen Sinne erledigt sein, wenn nicht durch eine andere Auslegung der bei den Molekulargewichtsbestimmungen erhaltenen Werte die Möglichkeit der Existenz verschieden großer Molekularkomplexe in den Jodlegg. dennoch gegeben wäre, wie aus folgendem hervorgeht.

Über das Verhalten von Molekularverbindungen im allgemeinen in bezug auf den Gefrier- und Siedepunkt ihrer Lösungen. ANSCHÜTZ fand bei Prüfung der Frage, ob die *RAOULT'sche* Methode zur Entscheidung zwischen Atom- und Molekularverbindung angewandt werden könne, „daß die *Naphtalinpikrinsäure* eine solche Schmelzpunktniedrigung hervorbringt, als ob sie in der Benzollsg. in Form ihrer Bestandteile Naphtalin und Pikrinsäure enthalten sei“. Andererseits spricht der Umstand, daß die Naphtalinpikratlösung anders gefärbt ist als die Pikrinsäurelgg., für die Existenz des nicht dissocierten Molekularkomplexes Naphtalinpikrinsäure. Vff. untersuchten derartige Legg. spektralanalytisch u. fanden die Unterschiede in den Absorptionsspektren der Bzl.- u. Chlf.-Lsg. der Pikrinsäure und des Naphtalinpikrates derart, daß zum mindesten ein Teil der Molekularverh. als solche aufgelöst sein muß. Trotzdem ergeben die Molekulargewichtsbestimmungen, welche von ANSCHÜTZ nach der Gefriermethode, von den Vff. nach der Siedemethode in Bzl. und Chlf. ausgeführt wurden, das arithmetische Mittel von den Molekulargewichten der beiden Komponenten. Zu gleichen Resultaten gelangten bei Gefrierpunktsbestimmungen der Eg.-Lsg. von Naphtalinpikrinsäure PATERNO und NASINI. Ganz ebenso liegen die Verhältnisse bei der von BEHREND untersuchten *Phenanthrenpikrinsäure*. BEHREND nimmt an, daß diese Doppelverbindung in Lsg. fast ganz gespalten ist, und daß der Farbenunterschied nur von dem Vorhandensein sehr weniger Moleküle des nicht dissocierten Komplexes bedingt werde. Auf die Naphtalinpikratlösung trifft diese Auffassung aber nicht zu, da selbst bei sehr starker Verd. bei welcher der Zerfall ein vollständiger sein müßte, die Farbenunterschiede nicht verschwinden. Am auffallendsten tritt diese Erscheinung bei der *Anthracenpikrinsäure* hervor. Auch hier ergaben die Molekulargewichtsbestimmungen nach beiden Methoden trotz der auffälligen Farbenunterschiede der Legg. von Pikrinsäure einer-

seits, von Anthracenpikrinsäure andererseits nur das halbe Molekulargewicht der Doppelverbindung. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei der von BEHREND entdeckten Doppelverbindung von Nitrobenzylisobenzaldoxim und Benzylisonitrobenzaldoxim, sowie bei konz. Jodkadmiumlsgg., welche nach HITTORF größere Molekularkomplexe dieses Salzes enthalten, bei Gefrierpunktsbestimmungen jedoch Werte für CdJ, ergeben. — In all' diesen Lsgg. hat man auf Grund ihrer Färbung nicht vollständig dissociierte Molekularverb. anzunehmen, obwohl die Bestimmungen den vollständigen Zerfall in die Komponenten anzuzeigen scheinen. Besteht nun ein Molekularkomplex aus mehreren gleichartigen Molekülen, so wird sich nach dem Verf. der Gefrier- u. der Siedemethode dennoch ein Wert ergeben, welcher dem einfachen Molekül entspricht. Mit einem solchen Fall hat man es vielleicht bei den Jodlsgg. zu thun.

Molekularkomplexe verschiedener Größe als Ursache der verschiedenen Farben der Jodlösungen. Nimmt man an, daß in den verschiedenen Lösungsmitteln eine verschiedene Anzahl von Molekülen J, zu Molekularkomplexen der Form $(J_n)_m$ zusammentreten, so sind die bei den Molekulargewichtsbest. gefundenen Werte J, mit dieser Annahme sehr wohl zu vereinbaren. Es verhalten sich diese Komplexe dann wie Molekularverb., und die den Komplex bildenden Moleküle wirken additiv auf Gefrier- und Siedepunkt, kombiniert dagegen auf die Farbe ihrer Lsgg. Gestützt wird diese Auffassung u. a. durch die Beobachtung, daß in den Jodadditionsprodukten der Jodide quaternärer Basen stets Moleküle J, und nie einfache Atome oder Moleküle mit einer ungeraden Zahl von Jodatomen als Komponenten enthalten sind. Es würde sich also mit Hilfe der Gefrier- u. Siedepunktmethode ein Größenunterschied der gelösten Moleküle bei den verschiedenfarbigen Jodlsgg. überhaupt nicht nachweisen lassen.

Wahrscheinlich enthalten die violetten Lösungen nur Moleküle J₂, während die braunen kompliziertere Moleküle $(J_2)_n$ repräsentieren. Letztere werden durch Temperaturerhöhungen nur unwesentlich dissociiert, weil die dissociierende Kraft des Lösungsmittels die aggregierende der Jodmoleküle nicht zu überwinden vermag, während in den Lsgg. der Zwischenfarben beide Kräfte ungefähr gleich sind, so daß eine Temperatursteigerung hier lebhafte Dissociation des labilen Komplexes veranlaßt. In den violetten Lsgg. endlich, in denen sich nur noch Moleküle J₂ befinden, kann die dissociierende Kraft der Lösungsmittel nur durch starke Kältegrade aufgehoben werden.

Es entspricht diese Annahme verschieden großer Molekularkomplexe der von STENGER vertretenen Anschauung, daß, wenn die Farbenunterschiede der Lsgg. eines Körpers nicht der KUNDT'schen Regel folgen, dieses seinen Grund in einer Verschiedenheit der Molekularaggregation, einer verschiedenen Größe des „physikalischen Moleküls“ habe. Somit wäre denn auch erklärt, warum die Jodlsgg. in bezug auf Abhängigkeit der Farbe vom Brechungsvermögen der Lösungsmittel der KUNDT'schen Regel im allgemeinen nicht folgen. (Z. anorg. Ch. 7. 52—81. 4/8. [16/7.] München. Lab. d. kgl. Akad. der Wissensch.) MEYER.

M. D. Dougal, *Eine Probe alten schottischen Eisens.* (J. Chem. Soc. London 65. 744—50. — C. 94. II. 409.) ARENDT.

Edgar F. Smith und Philip Maas, *Versuche mit den Oxyden von Niob und Tantal.* Leitet man über reine Niobsäure bei hoher Temperatur gasförmige HCl, so bildet sich ein schwer flüssiges, weißes Sublimat, ein *Nioboxychlorid* der Zus. $3H_2O.Nb_2O_5.HCl$; ein leichter flüssiges *Nioboxybromid* entsteht mit HBr. Die Niobsäure schiefst sich also in ihrem Verhalten gegen Halogenwasserstoffsäuren der Molybdän- und der Vanadinsäure an. Tantalsäure verhält sich dagegen unter den

gleichen Bedingungen indifferent. Beim Erhitzen von Niobsäure mit metallischem Magnesium (1 : 5) bildet sich unter heftiger Rk. ein bläulich-schwarzes Prod., wahrscheinlich das bisher unbeschriebene *Niobtrioxyd*, Nb_2O_3 . Tantalssäure reagiert mit Magnesium bei höherer Temperatur unter Bildung eines ähnlichen Prod., welches der Analyse nach Ta_2O_5 ist. Beim Erhitzen von Tantalssäure mit Aluminium wurde ein schwarzes, aluminiumhaltiges Gemisch erhalten; ebenso entstand ein magnesiumhaltiges Prod., wenn man Magnesiumpulver im Wasserstoffstrome einwirken ließ. Zink war ohne Einwirkung. (Z. anorg. Ch. 7. 96—99. 4/8. [Juni.] Universität von Pennsylvania.) MEYER

Organische Chemie.

T. Marie, *Extraktion der freien Säuren aus dem Bienenwachs*. Vf. erhält reine und von allen Homologen befreite Cerotinsäure durch fraktionierte Leg. des Säuregemisches in sd. Methylalkohol. Die Methode giebt aber nur dann gute Resultate, wenn das Säuregemisch vollständig frei von Substanzen aus anderen Verbindungsreihen ist. Behandelt man das Wachs mit sd. A., so gehen nicht allein die Säuren in Leg., sondern auch KW-stoffe, Oleinverb., Farbstoffe und Myricin. Das Myricin ist an sich in A. unl., seine Leg. darin wird aber durch die anderen Bestandteile des Waxes vermittelt. Die Oleinverb. und Farbstoffe sowie die KW-stoffe sind leicht zu trennen, die ersten, weil sie sl. in k. A. sind, die anderen, indem man die Salze der Säuren mit geeigneten Lösungsmitteln erschöpft. Zur Abscheidung des Myricins erhitzt man das Rohprod. mit Kalikalk auf 250° bis zum Aufhören der Wasserstoffentwicklung. Die Masse wird dann in W. gelöst und mit verd. HCl gesättigt, wobei sich die Säuren in Form von Kalksalzen abscheiden. Die aus den Kalksalzen erhaltenen freien Säuren trennt man nach ihrer verschiedenen Löslichkeit in Methylalkohol. (C. r. 119. 428—31. [20/8.*]) SACHSSE

Ed. Schär, *Das Verhalten des Chloralhydrates zu Alkohol*. Über die Löslichkeit des Chloralalkoholats in W. lauten die Angaben in den Lehrbüchern verschieden. Das Verhalten desselben bei dem Zusammenbringen mit W. läßt sich nur durch die Annahme erklären, daß das Chloralalkoholat als solches nicht oder nur in sehr beschränktem Maße in W. l. ist, u. daß seine allmähliche Leg. in W. nur dadurch bewerkstelligt wird, daß das Alkoholat allmählich Alkohol gegen W. austauscht und so in das Hydrat übergeht. Bei der Leg. des Chloralhydrates in A. findet der umgekehrte Prozeß statt, das heißt, es tauscht allmählich Wasser gegen A. aus und verwandelt sich in das Chloralalkoholat. (Z. Österr. Apoth.-V. 48. 510—12. 20.8.) SACHSSE

Louis Henry, *Einwirkung der Haloidsäuren auf Formaldehyd bei Gegenwart von Alkoholen*. Kürzlich hat FABRE (S. 439) eine Arbeit unter dem Titel „Kondensation von Formaldehyd mit Alkoholen durch Chlorwasserstoff“ veröffentlicht, wozu Vf. bemerkt, daß er sich mit diesem Gegenstande bereits beschäftigt habe, seitdem der Formaldehyd im Handel zu haben sei. Der Sohn des Vfs., PAUL HENRY, hat den Monochlormethyläther, der auf diesem Wege erhalten wurde, zur Synthese primärer Alkohole benutzt (vgl. 91. II. 690). Außerdem verweist Vf. noch auf andere Veröffentlichungen über denselben Gegenstand, die er in den Bulletins de l'Academie des Sciences de Belgique gemacht hat. Er hat dort nicht allein die Einwirkung von Chlorwasserstoff, sondern auch von Brom- und Jodwasserstoff beschrieben. (C. r. 119. 425—26. [20/8.*]) SACHSSE

Rudolf Hefelmann, *Über rechtsdrehende Bienenhonige*. Es wird über die Analyse von elf rechtsdrehenden Bienenhonigen berichtet, welche sämtlich aus 1893er

Waben ausgelassen worden waren, so daß eine Verfälschung mit rechtsdrehenden Stoffen außerhalb des Bienenstockes als ausgeschlossen gelten mußte; denn die Richtigkeit der hier und da aufgestellten Behauptung, daß man leere Waben mit verfälschtem Honig anfülle und hinterher künstlich deckele, ist noch nicht bewiesen worden. Wabenhonige können Rechtsdrehung zeigen aus folgenden Gründen: 1. Durch Aufnahme von sogen. Honigtau; 2. durch Einnahme von Sirup aus nahe gelegenen Zuckerfabriken oder von süßer Würze aus Bierbrauereien durch die Bienen; 3. durch Verfütterung rechtsdrehender Zuckerarten an die Bienen, und zwar a. während der Winterruhe, b. während der vollen Tracht. Infolge ihres Taugehaltes rechtsdrehende Wabenhonige traten in dem trockenen Sommer 1893 sehr häufig auf. Solche Honige sind unter Umständen zwar minderwertig (z. B. die Tannenhonige), haben aber als reine Bienenhonige zu gelten. Auch die Klasse II. der rechtsdrehenden Wabenhonige ist als nicht „als auf der Biene verfälscht“ zu erachten, da niemand den Bienen vorschreiben kann, woher sie ihre Nahrung holen sollen. Solche Honige enthalten nach E. O. v. LIPPMANN bis 16% Rohrzucker. In Übereinstimmung mit den schweiz. analytischen Chemikern (94. I. 397) erklärt Vf. Bienenhonige mit einem Rohrzucker-gehalt bis zu 16% als zulässig. Die dritte Art rechtsdrehender Bienenhonige wird bei Verfütterung von rechtsdrehenden Zuckerarten an die Bienen erhalten. Stärkesirup wird nicht verwendet, weil derselbe faule Brut und Ruhr erzeugt; zumeist bedient man sich des Rübenzuckersirups oder in neuester Zeit, übrigens mit wechselndem Erfolge, des flüssigen Raffinadezuckers oder eines anderen Invertzuckersirups. Der aus reiner Rohrzuckerfütterung im Winter erzeugte Bienenhonig kann ebenso wenig als echter Bienenhonig gelten, wie derjenige, der durch Rohrzuckerfütterung während der vollen Tracht erzielt wird. Solche Honige entbehren des charakteristischen Aromas und zeigen einen faden Zuckergeschmack.

Die Analyse sächsischer rechtsdrehender Wabenhonige des Jahres 1893 ergab folgendes:

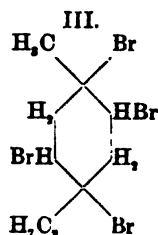
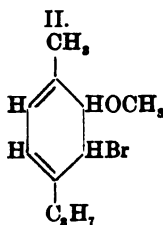
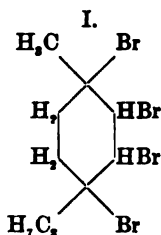
Bezeichnung der Waben	Polarisation 1 + 2 verd. Grade WILD 200 mm-Rohr	Invert- (Honig-) Zucker	Rohr- zucker	In Zucker überführ- barer Nicht- zucker	Wasser	Asche
I. Handelswabe 1. . .	+ 6,6	61,0	14,6	5,9	17,8	0,21
II. Handelswabe 2. . .	+11,7	46,8	30,3	—	—	0,11
III. Zuckerwabe . . .	+15,2	44,8	30,0	—	—	—
IV. Tauwabe	+ 4,7	67,8	5,8	4,4	18,4	—
V. Lindenhonigwabe .	+ 4,4	63,1	7,0	1,4	22,2	—
VI. Tauhonig	+ 2,55	66,0	5,3	—	—	—
VII. Tauhonig Netzsch- kau I.	+ 9,8	64,6	4,6	—	—	—
VIII. Tauhonig Netzsch- kau II.	+13,4	63,8	18,4	—	—	—
IX. Winterwabe	+ 2,1	64,0	3,6	—	—	—
X. E. D. 2.	+ 0,7	70,0	1,3	0,1	—	—
XI. E. D. 5.	+ 9,1	64,3	4,4	2,6	—	—

Probe III. war durch ausschließliche Rohrzuckerfütterung erzeugt worden. Der Fall lehrt, daß die Bienen durch ihre Verdauungsapparate nicht im stande sind, allen Rohrzucker zu invertieren, sondern nur $\frac{1}{2}$ desselben. Handelswabe II. erwies sich als reine Zuckerwabe u. wurde beanstandet, Handelswabe I. war jedenfalls auch eine Zuckerwabe, unter partieller Rohrzuckerfütterung erzeugt, wurde aber nicht beanstandet, da der Rohrzuckergehalt noch unter 16% lag. Die Honige IV. bis VIII. sind echte Tauhonige von zum Teil vorzüglichem Honiggeschmack und -aroma.

Honig X. ist ein normaler Blütenhonig, XI. dagegen ein wahrer Tauhonig. Probe IX. ist ein Honig, der nach dem taureichen Sommer 1893 im darauffolgenden Winter von Bienen erzeugt wurde, die gar kein Futter erhielten, und stammt aus der Nähe des Brutnestes, ist „unter Bienenwärme“ entstanden. — An 45 Beobachtungsstellen in Sachsen ist 1893 39-mal Honigtau, und zwar in zwei Fällen je zweimal, aufgetreten. Der Honigertrag war an den meisten der 39 Stellen ein guter, während die übrigen 6 Stellen, wo kein Honigtau auftrat, zumeist nur mittelmäßige Ernte verzeichneten. Honigtau trat am meisten Anfang Juli, insbesondere an Birnbäumen auf. Die Tracht war im verflossenen Jahre besonders gut. — Bei Beurteilung rechtsdrehender Wabenhonige ist also auf den Honigtau des betreffenden Jahres gebührend Rücksicht zu nehmen. Kennt man die Zus. der jeweiligen Tauhonige, so lassen sich durch Bohrzuckerfütterung auf der Biene verfälschte Honige unschwer herausfinden. (Pharm. Centr.-H. 35. 481—84. Dresden. Öff. chem. Lab. Vfs.) **HEPELM.**

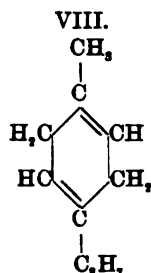
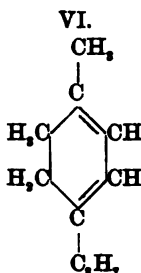
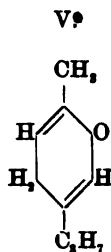
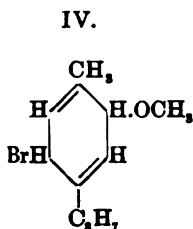
O. Wallach, Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle. 30. Abhandlung. Bei der Zersetzung von Limonen, resp. Dipententetrabromid durch alkoholisches Kali entsteht ein Körper, dem früher die Formel $C_{10}H_{14}Br$ zugeschrieben wurde; die Analysen dieses Körpers vom K_{11} . 142—148° stimmten aber nicht genau mit der angenommenen Formel, und es wurde deshalb Limonentetrabromid mit einer Lösung von Natrium in Methylalkohol behandelt. Das hierbei entstehende Prod. läßt sich leicht isolieren; es ist ein schweres Öl vom K_{11} . 137—140° und der Zus. $C_{10}H_{14}Br.OCH_3$. Wahrscheinlich hat der bei Einw. von Äthylalkoh. Kali entstandene Körper die entsprechende Formel $C_{10}H_{14}Br.OC_2H_5$. Der Methyläther hat D. 1,251, n_D 1,519 63 bei 18° und M 59,49, wie für zwei Äthylenbindungen berechnet. Bei Behandlung mit Eisessig-Bromwasserstoff geht der Körper quantitativ in Dipententetrabromid über. Das Bromatom des Methyläthers läßt sich nur schwer eliminieren. Bei Reduktion des Äthers mit Natrium in alkoh. Lsg. entsteht die Verb. $C_{10}H_{16}.O.CH_3$, welche K. 210—212°, D^{16} . 0,9065 und n_D 1,47586 besitzt, optisch aktiv ist und leicht Halogen u. Halogenwasserstoff addiert. Diese Verb. wird durch Oxydation mit Chromsäureanhydrid in Eg. in inaktives Carvon übergeführt; die Identität des mit Hydroxylamin erhaltenen Carvoxims vom F. 92° mit dem inaktiven Carvoxim wurde durch die von LIEBISCH ausgeführte krystallographische Vergleichung erwiesen. Es geht hieraus hervor, daß die Verb. $C_{10}H_{16}.OCH_3$ der Methyläther des noch unbekannten und wahrscheinlich nicht existenzfähigen Carveols ist, das bei der Oxydation Carvon liefert. Es ist hierdurch ein neuer Übergang vom Limonen zum Carvon erreicht worden.

Von den mit diesen Ergebnissen im Einklang zu bringenden Formeln hat **BAEYER** die Formel I. für das Limonentetrabromid angenommen. Diese Formel würde aber zu der Wahrscheinlichkeit führen, daß beim Übergang des Limonentetrabromids in



den Methyläther aus dem Zwischenprod. $C_{10}H_{14}Br$, Cymol oder Bromcymol entsteht; und daß aus dem Endprod. der Formel II. leicht bei Behandlung mit alkohol. Kali HBr abgespalten wird, und Carvacrolmethyläther entsteht. Beides trifft nicht zu, und deshalb ist dem Vf. für das Tetrabromid die Formel III., und für den gebromten

Äther die Formel IV. am wahrscheinlichsten. Ob daraus der Schluss zu ziehen ist, daß dem Carvon die Formel V. zukommt, ist zweifelhaft, da die Inaktivierung, die bei dem Übergange des gebromten Äthers in Carvon eintritt, auch von Bindungsverschiebungen begleitet sein kann. — Die Festlegung einer Formel für das Limonentetrabromid giebt über die Konstitution des *Limonens* selbst so lange keine Entscheidung, als man nicht weiß, ob dies Tetrabromid durch einfache Lösung von Äthylenbindungen entstanden ist. Dies gilt für das krystallisierte Limonentetrabromid, da es sich glatt in Limonen zurückverwandeln läßt, während das gleichzeitig entstandene flüssige Limonentetrabromid bei Reduktion mit Zink und Essigsäure neben KW-stoff viele mit Wasserdampf sehr schwer flüchtige Produkte giebt. Das krystallisierte Limonentetrabromid, welches vorzugsweise in Ggw. von W. entsteht, ist demnach das normale, und da für dasselbe nur die Formeln I. u. III. in Frage



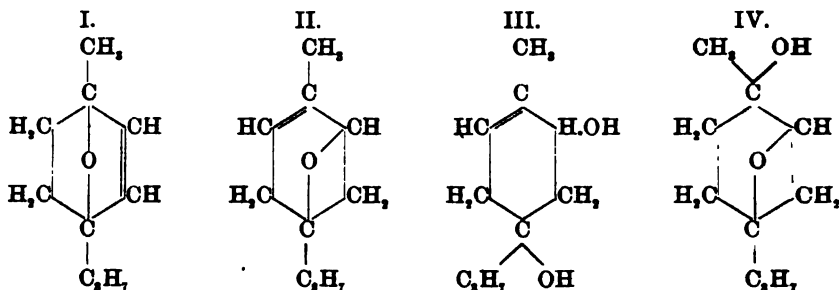
kommen können, so bleiben für das Limonen die Formeln VI. und VII. Beiden Formeln stehen manche Schwierigkeiten entgegen, namentlich die Abwesenheit eines asymmetrischen C-Atoms. Es ist aber wohl möglich, daß optische Aktivität auch die Folge asymmetrischer Lage der um den Kohlenstoffring gelagerten Bestandteile zum geschlossenen Kohlenstoffkomplex sein kann, auch wenn asymmetrische C-Atome fehlen.

Nach den Unterss. von BAEYER (94. I. 587) enthält das aus *Terpineol* dargestellte Tribromid drei Bromatome in der nämlichen Stellung wie das Limonentetrabromid; das vierte zur Gewinnung letzterer Verb. aus dem Tribromid einführbare Bromatom ist sehr fest gebunden, von den drei vorhandenen müssen sich wie im Limonentetrabromid zwei in Stellung 1 und 4 sehr leicht durch alkoh. Kali als HBr eliminieren lassen, und das Bromatom in Stellung 2 muß leicht durch die Alkoxylgruppe ausgetauscht werden können. In der That entstand bei Einw. von Natrium-methylat auf das Tribromid aus *Terpineol* der oben beschriebene *Carveoläther*, $C_{10}H_{16}OCH_3$, der leicht in inaktives Carvoxim übergeführt werden konnte. Hierdurch ist auch ein neuer von den früheren unabhängiger Beweis für die Konstitution des *Terpineols* erbracht. — Die vom Vf. früher (94. I. 274) ausgesprochene Vermutung, daß die beiden früher beobachteten Modifikationen des Dipentendijodhydrats den von BAEYER beschriebenen Dibrom- und Dichlorhydraten entsprechen, hat sich nicht bestätigt. Vielmehr entspricht dem niedrig schmelzenden Dipentendichlorhydrat ein Dijodhydrat, welches viel niedriger schm. als die beiden vom Vf. gewonnenen Modifikationen. Auch das von OPPENHEIM 1862 dargestellte Dijodhydrat entspricht nicht dem von BAEYER gewonnenen Prod., sondern ist nur eine sehr unreine Form des vom Verfasser dargestellten Jodida. (LIEBIG's Ann. 281. 127—47. 13/8. Göttingen.)

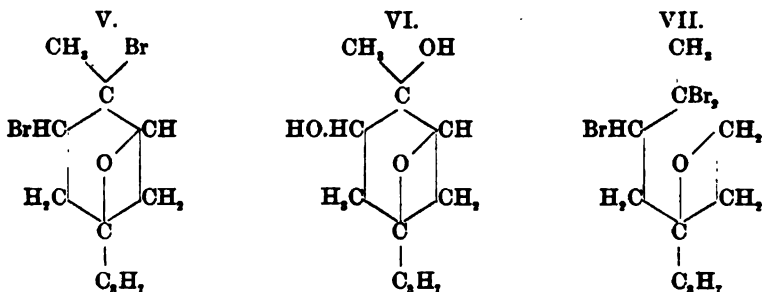
BODLÄNDER.

O. Wallach, *Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle*. 31. Abhandlung. Über Pinol und dessen Überführung in Verbindungen von gleichem Kohlenstoffgehalt und von neuem Typus. Das Pinol läßt sich, wie der Vf. früher gezeigt

hat, leicht rein aus Terpeneoldibromid, $C_{10}H_{17}Br_2OH$, darstellen. Es hat K. 183—184°, D^{20}_D 0,942 und n_D 1,47145, woraus sich die für ein Oxyd, $C_{10}H_{16}O$, mit einer Äthylenbindung berechnete Molekularrefraktion ergibt. Das Pinol ist gegen Reduktionsmittel sehr beständig. Das Pinoldibromid geht durch energische Reduktionsmittel leicht in Cymol über. Bei Einw. von Zink und Eg. entsteht als Hauptprod. das Acetat des Pinolglykols, $C_{10}H_{16}O(OCOCH_3)_2$, indem sich das Dibromid mit dem Zinkacetat unter Bildung von Bromzink und dem Acetat des Glykols umsetzt. Diese Rk. erfolgt in der Wärme, in der Kälte entsteht das feste Terpeneol. Um die Bindung des Sauerstoffatoms im Pinol zu bestimmen, konnte das Phenoldibromid nicht verwandt werden, weil die Ersetzung des Sauerstoffes durch Brom weder durch Behandlung mit HBr in der Kälte, noch mit Phosphordibromid gelingt. Dagegen nimmt das gegen Brom ganz gesättigte Dibromid leicht ein Molekül HBr auf unter Bildung des Tribromids $C_{10}H_{17}Br_3O$, welches in spröden Nadeln kristallisiert, die bei 160° unter Zers. schm.



Das Tribromid geht bei Reduktion mit Alkohol und Natrium in eine jedenfalls cyclische Verb. über, die wahrscheinlich mit Dihydrocarveol identisch ist; dagegen entsteht durch Einw. von Zink und Natronlauge oder von Zink und Essigsäure ein neues Keton der Zus. $C_{10}H_{16}O$, das dem Amylacetat ähnlich riecht, ein flüssiges Oxim bildet und sich gegen Brom und gegen Kaliumpermanganat wie eine ungesättigte Verb. verhält. Das Keton läßt sich leicht in einen sekundären Alkohol der Formel $C_{10}H_{18}O$ überführen. Der A. stellt eine sehr zähe Fl. von D^{21}_D 0,91 und n_D 1,47096



dar, welche die einer Äthylenbindung entsprechende Molekularrefraktion besitzt. Er hat einen an Linalool und an Terpeneol erinnernden sehr angenehmen Geruch, der bei Behandlung mit verd. H_2SO_4 einem cineolähnlichen Geruch Platz macht, was auf einen Übergang in ein Oxyd hindeutet. Durch Oxydation läßt sich aus dem A. das Keton regenerieren. Diese Verb. gehören jedenfalls nicht der Carvon- oder Hydrocarvonreihe an, und es ist sehr wahrscheinlich, daß dieselben aliphatischer Natur sind.

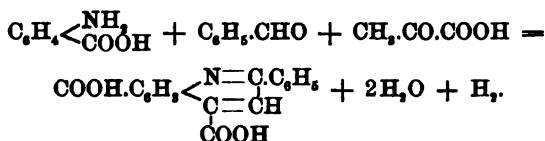
Wenn das bei 35° schm. Terpeneol ein Δ_1 -Oxy-(4)-tetrahydrocymol ist, ergeben sich für das *Pinol*, welches ein Oxyd ist, die Formeln I. oder II. Hiervon ist Formel I. wegen des Verhaltens und der Bildungsweise der Substanz unannehmbar, und Formel II. steht mit beiden in bestem Einklange. Für das *Pinolhydrat* ergeben sich aus ihr die Formeln III. oder IV., für das *Dibromid* die Formel V., und für das *Pinolyglykol* die Formel VI.

Die Addition von HBr an das Dibromid, welches keine ungesättigte Verb. sein kann, erfolgt wahrscheinlich unter Ringsprengung, so daß das *Tribromid* etwa die Formel VII. hat. Das acyklische Tribromid giebt dann bei Einw. von Natrium in Ggw. von A. unter Abspaltung von HBr eine cyklische Verb. der Carvonreihe, unter anderen Reduktionsbedingungen eine aliphatische Verbindung. (LIEBIG's Ann. 281. 147—66. 13/8. Göttingen.)

BODLÄNDER.

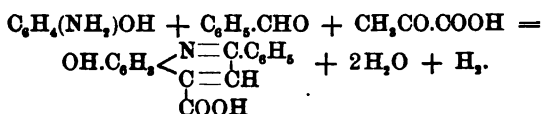
E. Buecker und C. Stäbil, *Einwirkung von Camphersäureanhydrid auf Benzol in Gegenwart von Chloraluminium*. Bei dieser Rk. entsteht, wie BUECKER früher (90. II. 444) gezeigt hat, eine Substanz $C_{15}H_{10}O_3$, die *Phenylcamphersäure* genannt wird. Neben diesem Hauptprodukt entstehen noch zwei andere Prodd. Das erste ist das *Phenylcamphersäureanhydrid*, $C_{16}H_{12}O_3$, das sich je nach der bei der Rk. herrschenden Temperatur in größerer oder geringerer Menge bildet. Durch seine größere Löslichkeit in Bzl. kann man das Anhydrid als gelblichen Sirup gewinnen. Das zweite Prod. entsteht, wenn die Rk. zwischen Camphersäureanhydrid, Bzl. und Chloraluminium stürmisch verlaufen ist, und die drei Körper lange in Berührung gewesen sind. Es ist dies eine Diphenylverb. $C_{22}H_{14}O_3$, die rötlich gelbe, krystallinische Massen bildet. (C. r. 119. 426—28. [20/8.].) SACHSSE.

O. Doebner, *Über α -Alkyloinchoninsäuren und α -Alkylochinoline*. Dritte Abhandlung. Hans Fettback, *Über Carboxyl- und Hydroxylderivate der α -Phenylcinchoninsäure*. Bei der Einw. von Benzaldehyd und Brenztraubensäure auf Amidobenzoësäuren findet nur bei Anwendung der o-Amidobenzoësäure, der Anthranilsäure, die Cinchoninsäurereaktion im Sinne der Gleichung statt:

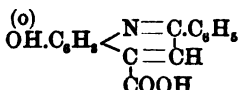


Die *Bx-1-carboxyl-Py- α -phenylcinchoninsäure*, $C_{11}H_{11}NO_4$, welche hierbei entsteht, ist in Alkalien l., in Säuren unl., in A. wl., in Ä., Chlf., PAe., Bzl., k. und h. A. unl.; sie bildet weiße, mikroskopische Nadeln und schm. über 300° unter Zers. Das Silbersalz ist wasserfrei, das Magnesiumsalz enthält ein Molekül Krystallwasser. Bei der Erhitzung der Säure mit Natronkalk entsteht *α -Phenylchinolin*, F. 84°, identisch mit dem aus Zimmtaldehyd u. Anilin dargestellten Prod. Bei Anwendung von p- u. m-Amidobenzoësäure erfolgt die Kondensation mit Benzaldehyd u. Brenztraubensäure nicht unter Bildung eines Chinolinderivates, sondern einer Säure der Formel $C_6H_5 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C} : \text{N} \cdot C_6H_4 \cdot \text{COOH}$ $\text{CO} \cdot \text{NH} \cdot C_6H_4 \cdot \text{COOH}$, welche bei der Dest. mit Natronkalk nur Anilin giebt. Die aus p-Amidobenzoësäure erhaltene Säure bildet mikroskopische Nadeln, die über 300° unter Zers. schmelzen, die isomere Säure aus m-Amidobenzoësäure bildet ein weißes Pulver.

Von den Amidophenolen geben sowohl das o- wie das p-Derivat mit Benzaldehyd und Brenztraubensäure Chinolinderivate nach der Gleichung:



Die α -Phenyl-o-oxycinchoninsäure, $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{NO}_3$, bildet gelbe, glänzende Nadeln vom F. 247° , ist in W. fast ganz unl., in A. ll., in Ä. l., in k. Eg. wl., in h. Eg. ll. Untersucht wurden das neutrale Silber- und Calciumsalz und ein basisches Kupfersalz. Bei der Destillation der Säure entsteht unter Abspaltung eines Moleküls CO ,

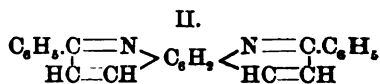
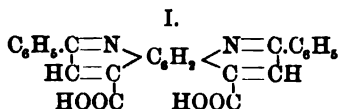


das α -Phenyl-o-oxychinolin, bestehende Formel, ein weißes, in W. unl., in Äzalkalien lösl. Pulver vom F. 59° , dessen Pikrat F. 152° besitzt. Die aus p-Amidophenol erhaltene α -Phenyl-p-oxycinchoninsäure

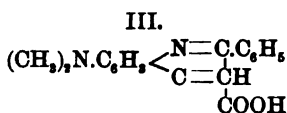
läßt sich am besten durch Krystallisation aus verd. h. HCl reinigen, wobei sie sich mit 1 Mol. W. ausscheidet; der F. der wasserfreien Säure liegt über 320° . Von den Salzen wurden das Ca-, Pb-, Cu- u. Ag-Salz dargestellt. Das durch Dest. der Säure erhaltene α -Phenyl-p-oxychinolin krystallisiert aus wss. A. in langen, farblosen Nadeln, ist in h. W. wl., in k. W. unl., l. sich in Natronlauge und in h. verd. HCl , nicht aber in Sodalg. und schm. bei 218° ; das Pikrat hat F. 201° . (LIEBIG'S ANN. 281. 1—15. 13/8. Halle.)

BODLÄNDER.

O. Doebner und Eduard Färber, *Über Amidoderivate der α -Phenylcinchoninsäure*. Es sollte geprüft werden, ob sich bei der Einw. von Aldehyden und Brenztraubensäure auf Diamidobenzole die Kondensation auf beide oder nur auf eine Amidogruppe erstreckt. Bei der Einw. von Benzaldehyd und Brenztraubensäure auf m-Phenylendiamin unterliegen beide Amidgruppen des letzteren der Rk. und auf eine Amidogruppe kann dieselbe nur durch Substitution der H-Atome der anderen Gruppe beschränkt werden. Die Rk. zwischen Benzaldehyd, Brenztraubensäure und m-Phenylendiamin liefs sich nur durch Erwärmung der Lsgg. in A. ausführen, u. auch hierbei betrug die Ausbeute nur 19% der theoretischen. Die hierbei entstehende $\alpha\alpha'$ -Diphenylphenanthrolin- $\gamma\gamma'$ -dicarbonsäure, Formel I., bildet braun-



rote, mikroskopische Nadeln vom F. 235° , ist in W. unl., in NH_3 mit gelber Farbe ll., in verd. HCl mit roter Farbe wl. Salze konnten nicht krystallisiert erhalten werden. Bei der Destillation der Säure mit Natronkalk entsteht $\alpha\alpha'$ -Diphenylphenanthrolin, Formel II., ein braunes, sirupöses Öl, das nicht zum Erstarren gebracht werden konnte. Die Base l. sich in HCl mit dunkelroter Farbe u. giebt mit Platinchlorid ein hellgelbes Doppelsalz. — Das aus m-Nitrodimehtylanilin dargestellte m-Amidodimethylanilin, K. 263° , giebt mit Brenztraubensäure und Benzaldehyd beim Erhitzen in absol. A. von der α -Phenyl-m-dimethylamidocinchoninsäure, Formel III., nur 19% der theoretischen Ausbeute. Die Säure krystallisiert leicht aus A. in rotgelben Nadeln, die unter beginnender Zers. bei 275° schmelzen, und ist in k. W. unl., in h. W. wl. Das Silbersalz ist wasserfrei, das Bleisalz enthält 1, das Zinksalz $2\frac{1}{2}$, das Kupfersalz 1 Mol. W. Das aus der Säure erhaltene α -Phenyl-m-dimethylamidochinolin bildet einen braunen



aus der Säure erhaltene α -Phenyl-m-dimethylamidochinolin bildet einen braunen

Sirup, der sich in verd. HCl mit rotbrauner Farbe l. Das Platindoppelsalz der Base hat $1\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser, das Pikrat schm. bei 180° . (LIEBIG's Ann. 281. 15 bis 24. 13/8. Halle.)

BODLÄNDER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Marco T. Lecco, *Ein Beitrag zur Beurteilung der stark eisenhaltigen Grundwässer.* Vf. analysierte das W. von fünf Brunnen aus der Ebene von Makisch, aus welchen die Wasserleitung der Stadt Belgrad gespeist wird. Die Untersuchung ergab an Grammten im Liter:

	Abdampf- rückstand.	Permanganat- verbrauch.	Chlor.	N ₂ O ₅ .
Brunnen I. . . .	0,520	0,0012	0,036	0,0026
Brunnen II. . . .	0,488	0,0006	0,025	0,0012
Brunnen III. . . .	0,566	0,0024	0,018	0,001
Brunnen IV. . . .	0,555	0,003	0,008	0,001
Brunnen V. . . .	0,520	0,0042	0,007	0,003

	N ₂ O ₅ .	NH ₃ .	Fe ₂ O ₃ .	SO ₂ .
Brunnen I. . . .	0	0	unbed. Spuren	Spuren
Brunnen II. . . .	0	0	0,0045	unbed. "Spuren
Brunnen III. . . .	0	0,00015	0,005	" "
Brunnen IV. . . .	0	0,0005	0,003	" "
Brunnen V. . . .	unbed. Spuren	0,00045		

Demnach enthalten diejenigen Wasser, welche Eisen besitzen, auch Ammoniak, die eisenfreien sind auch ammoniakfrei. Das Ammoniak scheint ein regelmässiger Begleiter der eisenhaltigen Grundwässer zu sein. Da das W. jener fünf Brunnen infolge seines hohen Eisengehaltes nicht als Leitungswasser zu brauchen ist, wird dasselbe durch Lüftung und Filtration vom Eisen befreit. Hierbei ergibt sich, daß das W. nicht nur sein Eisen, sondern auch sein NH₃ bis auf Spuren verliert; für das letztere läßt sich unter gewissen Bedingungen salpetrige Säure mit Bestimmtheit nachweisen. Bis das W. durch die Leitung in die Stadt gelangt, ist indessen auch die salpetrige Säure verschwunden. Aus diesen Ergebnissen schließt Vf., daß die Ggw. von Eisen und der Mangel an Sauerstoff eigentlich die Ursache des Auftretens von NH₃ ist, und daß bei der Beurteilung eisenhaltiger Grundwässer das Ammoniak und die salpetrige Säure nicht die Bedeutung haben können, welche man ihnen bei der Beurteilung von Brunnenwässern sonst zuschreibt. (Z. Nahrungsm. Hyg. War. 8. 217—19. 26/8. Belgrad. K. Serb. Staats-Lab.)

FROMM.

L. Vaudin, *Über die Citronensäure und das Calciumphosphat in der Milch.* Die Bestimmung der Citronensäure in der Milch führte Vf. in der Weise aus, daß 20 l Milch durch Zentrifugieren entrahmt u. dann koaguliert wurden. Zum Klären des Serums kocht man dasselbe mit Bleiweiß und filtriert. Man fällt das Filtrat mit Bleiacetat, sammelt den Nd. auf einem Filter und zersetzt ihn nach dem Auswaschen und Verteilen in W. durch H₂S. Das Filtrat vom PbS-Nd. dampft man im Vakuum ein und behandelt den Rückstand bei 65° mit einem Überschuß von Ä., welchen man damit mehrere Tage in Berührung läßt. Der nach dem Destillieren des Ä. verbleibende wss. Rückstand wird im Exsikkator eingetrocknet.

Filtriert man frische Milch durch ein poröses Thonfilter bei fast 0° C., so daß sie nicht in Milchsäuregärung übergeht, und erhitzt man darauf das Filtrat, so scheidet sich daraus Tricalciumphosphat aus; beim Erkalten l. sich dasselbe wieder auf. Diese Erscheinung erklärt Vf. damit, daß die in *Leg.* befindlichen Protein-substanzen durch die Wärme eine geringere Acidität erlangen, und daß dadurch ihr Einfluß auf die Löslichkeit des Kalksalzes vermindert wird, so daß sich ein Teil desselben auszuschcheiden vermag. Viel wahrscheinlicher aber ist es, daß die Citronensäure als Alkalisalz das Tricalciumphosphat in Lösung hält. Diese Salze sowohl, als auch Alkaliphosphate existieren im Milchserum in ganz bestimmten Verhältnissen zu einander.

Die Citronensäure schwankt ihrer Menge nach in der Kuhmilch zwischen 1 bis 1,5 g im Liter, in der Stutenmilch zwischen 0,6—0,8 g im Liter. Ihr Vorkommen in der Milch leitet Vf. von der Zers. der Laktose innerhalb der Brustdrüsen her. (Ann. Inst. Pasteur 8. 502—5.)

PROSKAUER.

Bardet, *Über den Nährwert des Grahambrotes.* Vf. hält das Grahambrot für einen geeigneten Ersatz der Fleischkost für wenig Bemittelte und Vegetarianer. Es enthält bei richtiger Bereitung 40%, Kleber gegenüber 25%, beim gewöhnlichen Roggenbrot. Außerdem zeigt es die doppelte Menge assimilierbarer Phosphate. Bedingungsweise wertvoll ist auch der ölige Teil des Malzes als mildes Abführmittel. Jedoch nur genau nach GRAHAM's Rezept bereitetes Brot besitzt die genannten guten Eigenschaften, nicht das durch einfaches Mengen von Kleie und Mehl hergestellte Brot. GRAHAM verlangt, das ganze Korn zu mahlen, und zwar mittels besonderer Vorrichtungen. Derart vorbereitete Material braucht weniger Sauerteig, jedoch mehr Hitze, als gewöhnliches Brot. Die Masse ist schwarzbraun, zähe und gleichmäßig, ohne daß man größere Kleieteilchen bemerkt. BODET empfiehlt das Grahambrot bei allen Verdauungstörungen, deren Sitz im Darmkanal zu suchen ist, hält es aber wegen seines hohen Gehaltes an N-reichen Körpern bei gastrischer Dyspepsie für unvorteilhaft. (Pharm. Ztg. 39. 553.)

HEFELMANN.

F. Filsinger, *Über die Untersuchung der amerikanischen Ringäpfel.* Vf. hält die Gesundheitsschädlichkeit zinkhaltiger amerikanischer Ringäpfel durchaus nicht für erwiesen, da bis jetzt noch kein Fall einer Erkrankung dadurch bekannt geworden sei. Er hält es demnach für falsch, wenn HEFELMANN selbst amerikanische Ringäpfel beanstandete, die im Kilo weniger als 10 mg Zn enthielten. Da FREITAG in der Asche von Pflanzen, die auf Zn-haltigen Böden erwachsen waren, bis 1% ZnO auffand, so argumentiert Vf., daß Zn auch bei den amerikanischen Äpfeln aus dem Boden stammen könne. Des weiteren erwähnt Vf., daß man in einzelnen Territorien Nordamerikas gerade mit Rücksicht auf den Zn-Gehalt des Bodens Apfelplantagen anlege. — Das von HEFELMANN (94. I. 524) vorgeschlagene Verf. hält Vf. weder betreffs des Materialquantums, noch des analytischen Ganges für empfehlenswert. Statt der Einwaage von 200 g begnügt sich Vf. mit einer solchen von 50 g, da letztere einer reichlichen Kompottportion entspreche und den tatsächlichen Verhältnissen angepaßt sei. Oxydieren des salzsauren Extraktes behufs Zerstörung der organischen Äpfelmasse vor der Zn-Fällung hält Vf. zwar nicht für unbedingt nötig, wolle man aber oxydieren, was unbedingt schneller zum Ziele führe und sich auch noch nach anderer Richtung empfehle, so schlägt Vf. vor, 50 g Äpfel direkt mit HCl u. KClO₃, bis zur Zers. alles Organischen zu behandeln, während HEFELMANN erst die ganze Äpfelmasse durch HCl in ein Mus verwandelt und das salzsaure Extrakt oxydiert. Wie SACHER und KOBERT verlangt Vf., daß die zulässigen Mengen von Cu und Zn möglichst beschränkt werden. (Chem.-Ztg. 18. 1239—40.)

HEFELMANN.

Rudolf Hefelmann, *Über die Durchführbarkeit einer polizeilichen Butterkontrolle.*
A. Über die Wirkung des Kunstbuttergesetzes. Das deutsche Kunstbutter-

gesetz hat die erhoffte Wirkung, der Verfälschung der Milchbutter erfolgreich entgegenzutreten, leider nicht ausgeübt. Der Grund der unzureichenden Wirkung liegt jedoch nicht in einer mangelhaften formalen Fassung des Gesetzes, sondern vielmehr in einer ungenügenden Handhabung der gesetzlich verfügbaren Mittel. Mangels sinnfälliger äußerer Erkennungsmerkmale verfälschter Butter gelangten bisher nur in wenigen Fällen verfälschte Butterproben zur chemischen Unters., meist nur verdorbene, welche eine abnorme äußere Beschaffenheit zeigten. Von eigenen materiellen Interessen getrieben, hat die deutsche Landwirtschaft neuerdings Stellung zum Kunstbuttergesetz genommen. Ihr kommt es weniger auf eine Bekämpfung der Butterfälschung, als vielmehr auf eine Beschränkung der Margarinefabrikation an, und sie verlangt vor allen Dingen folgende drei verschärfende Maßregeln: 1. Inländische Besteuerung und Erhöhung des Zolls auf ausländische Margarine. 2. Verschärfte polizeiliche Überwachung des Verkehrs mit Naturbutter und Margarine. 3. Gebot des Färbens der Margarine. Als berechtigt erweist sich nach kritischer Prüfung nur die zweite Forderung, deren Erfüllung aber bisher an den hohen Kosten scheiterte, welche eine Überwachung des gesamten Butter- und Kunstbuttermarktes mit sich brachte.

B. Über die Erweiterung der polizeilichen Butterkontrolle. Die polizeiliche Kontrolle des Verkehrs mit Butter u. Margarine beschränkte sich bisher auf die Überwachung der Verkehrsräume, der Gefäße, der Umhüllungen, der Bezeichnung, der Form etc. der in den Handel gebrachten Kunstbutter, auf die Kontrolle des Gewichtes der einzelnen Stücke und auf die Entnahme der Fälschung verdächtiger Proben. Eine physikalische oder chemische Prüfung des gesamten Butter- und Kunstbuttermarktes nach Art der Marktkontrolle der Milch war bisher mangels dazu geeigneter Instrumente nicht angängig. Es wird nun gezeigt, daß das vor zwei Jahren unter Mitwirkung von B. WOLLNY von CARL ZEISS in Jena konstruierte *Butterrefraktometer* (vgl. MANSFELD, 94. I. 528) allen Anforderungen einer polizeilichen Butterkontrolle genügt. Der Apparat wurde bisher von WOLLNY u. MANSFELD lediglich für den Gebrauch des Chemikers empfohlen, Vf. hat sich jedoch davon überzeugt, daß jeder anstellige Exekutivbeamte das Butterrefraktometer sicher handhaben kann.

Die Leistungen des Apparates sucht Vf. durch eine Tabelle zu illustrieren, bei der die Resultate von refraktometrischen Prüfungen den Ergebnissen der chemischen Analyse gegenüber gestellt werden. Absichtlich wurden für die Refraktometerbeobachtungen die verschiedensten Temperaturen gewählt, auch das Untersuchungsmaterial insofern möglichst variiert, als teils ganz frische, Monate alte und Jahre lang aufbewahrte Asservate refraktometrisch und chemisch geprüft wurden. Unter 53 Marktbutterproben erwiesen sich 24 als verdächtig nach der Refraktometeranzeige; 18 der verdächtigen Proben ergaben sich bei der Bestimmung der chemischen Konstanten (REICHERT-MEISSL'sche, HEHNER'sche und KÖTTSDORFER'sche Zahl) als Mischbutter oder als gewöhnliche Handelsmargarine, nur in sechs Fällen war der chemische Befund entlastend. In keinem Falle konnte bei Proben, die sich auf Grund der Refraktometeranzeige als rein erwiesen, durch die chemische Prüfung nach den üblichen Verff. eine Verfälschung durch Margarine sicher nachgewiesen werden. 29 refraktometrisch als rein befundene Proben stellten sich auch bei der chemischen Unters. als rein heraus. Erweist sich also auf Grund der refraktometrischen Prüfung durch die Polizeiorgane eine Marktbutter als verdächtig, so ist dieselbe anzuhalten u. dem Chemiker zur endgültigen Beurteilung auf Grund chemischer Prüfung zu überweisen. — Ein Parallelismus zwischen Refraktion und dem Gehalt an flüchtigen Fettsäuren konnte begreiflich nicht nachgewiesen werden, wohl aber zwischen Refraktion u. Jodadditionsvermögen. Wie die HÜBL'sche Jodzahl, so scheint auch die Refraktion der Fette ein Maß für den Gehalt an ungesättigten Verbb. abzugeben und kann daher

erstere Zahl, die bei der Beurteilung der Fette in erster Linie diagnostisch verwertet wird, in vielen Fällen geradezu ersetzen. Bei regelmäßiger Kontrolle des Buttermarktes durch die Polizeiorgane wird man von selbst darauf zukommen, die Butterbeschau auch auf eine vorläufige Prüfung der Marktfähigkeit, Verdorbenheit und auf Butterfehler auszudehnen. Verdorbene, fehlerhafte u. übersalzene Butter entgehen der Geschmacksprobe nicht, gröbere Fälschungen durch Wasser lassen sich aber nach einiger Übung beim Ausschmelzen der Butter für das Refraktometer unschwer erkennen. Naturbutter zeigte bei den Unters. Vfs. häufig über zehn Säuregrade (bis 61,5) und unter 80% Butterfett (bis 61,1% herab). — Das Refraktometer eignet sich auch zur Kontrolle des Verkehrs mit Schweinefett u. dessen Surrogaten, auf welchem Gebiete die Fälschung weit verbreitet ist (vgl. 94. I. 94). Bei größeren Fälschungen von Schweinefett durch Pflanzenfette läßt das Refraktometer auch der Exekutivbeamten nicht im Stiche. (In Dresden wird demnächst die wohlfrühpolizeiliche Marktkontrolle der Butter mittels des Butterrefraktometers eingeführt. D. Ref.) (Pharm. Centr.-H. 35. 468—72. Öff. chem. Lab. Vfs.) HEFELMANN.

Agrikulturchemie.

M. Märcker, *Der Wirkungswert verschiedener Thomasphosphatmehle, Rohphosphate und der Phosphorsäure des Knochenmehles*. Die Wirkung der verschiedenen Thomasmehle war eine sehr verschiedene und schwankte zwischen 57,8—95,6%, der Wirkung gleicher Mengen wasserlöslicher Phosphorsäure. Am schlechtesten war die Wirkung der Schlacke von HOYERMANN-Teplitz mit 18,85% P_2O_5 , am besten, ganz unerwartet, diejenige der Martinschlacke mit 15,28% P_2O_5 , die leider kein großes Handelsobjekt bildet. Die Vers. zeigen auch, daß man aus der Höhe des P_2O_5 -Gehaltes nicht im mindesten auf die Wirksamkeit der im Thomasmehle enthaltenen Phosphorsäure schließen kann. Nach diesen und anderen Erfahrungen ist eine Methode zur Wertbestimmung der Phosphorsäure im Thomasmehle dringend erwünscht. Eine solche hat WAGNER in Anwendung einer sauren Ammoncitratlag. in Vorschlag gebracht, und Vf. hat auf Veranlassung WAGNER's seine Thomasmehle auf ihre Löslichkeit in dieser Lag. geprüft. Die Verhältniszahlen der Wirkung des Feinmehles u. die Citratlöslichkeit stimmten zwar nicht absolut genau überein, aber es war doch ein gewisser, und zwar sehr naher Zusammenhang zwischen der Wirkung und der Citratlöslichkeit nicht zu leugnen, und es wird in Zukunft die Methode der Best. der citratlöslichen Phosphorsäure im Thomasmehle aller Voraussicht nach maßgebend für die Wertschätzung desselben werden müssen.

Es ist von mancher Seite bezweifelt worden, ob es notwendig sei, die Thomasmehle möglichst fein zu pulvern, da möglicherweise der schwer zu zerkleinernde Anteil eine Zus. und Löslichkeit hat, vermöge deren er eine, abgesehen von seinem Feinheitsgrade, mangelhafte Wirkung zeige. In diesem Falle würde es unnötig sein, die Thomasschlacke so zu zerkleinern, daß auch der anfänglich sich der Zerkleinerung entziehende Anteil möglichst vollständig in Feinmehl übergeführt werde. Um diese Frage zu prüfen, wurde Fein- und Grobmehl aus denselben Thomasschlacken gewonnen, beide auf einen gleichen Feinheitsgrad gebracht und damit ein Vegetationsvers. gemacht. Das Feinmehl und Grobmehl, beide auf gleichen Feinheitszustand gebracht, hatte dieselbe Wirkung, u. danach ist das Bestreben der Fabrikanten, die Schlacken so fein wie möglich zu pulvern, durchaus berechtigt.

Als Ersatz für die teuren Thomasmehle werden neuerdings sogen. *präparierte Phosphatmehle* empfohlen. Ein solches, von der Firma GROSSWENDT und BLANK eingeführt und wahrscheinlich aus der belgischen Kreideformation stammend, hat Vf. bei einem Vegetationsvers. geprüft. Der Vers. ergab die fast absolute Unwirksam-

keit, indes hält Vf. die Frage trotzdem nicht für abgeschlossen u. wird noch andere derartige Phosphate prüfen.

Das *Knochenmehl* ist nach den Verss. des Vfa. ein sehr geringwertiges, phosphorsäurehaltiges Düngemittel, und Vf. ist überzeugt, daß, wo das Knochenmehl gut gewirkt hat, dies, wenn nicht ausschließlich, so doch größtenteils seiner Stickstoffwirkung zuzuschreiben ist. Es wäre nun sehr zu bedauern, wenn das Knochenmehl ganz aus der Reihe der phosphorsäurehaltigen Düngemittel ausscheiden sollte, und Vf. hat deshalb versucht, die Phosphorsäure des Knochenmehles durch Zusatz so geringer Schwefelsäuremengen, daßs hierdurch nicht ein Superphosphat, sondern nur eine präzipitähnliche Verb. erzeugt wird, zu einem höheren Wirkungswert zu bringen. Das Resultat eines mit einem so präparierten Knochenmehl angestellten Vers. zeigte, daßs dieses Verf. nicht ohne Aussicht ist. (Jahresber. der agrikulturchem. Vers.-St. Halle a. S. 1893; N. Z. Rüb.-Zucker-Ind. 33. 81—84. 15/8.) SACHSE.

M. Märcker, *Die Wasserverdunstung unter dem Einfluß von Kalisalzen und der Einfluß der Kalidüngung auf Ertrag und Zusammensetzung der Zuckerrüben*. Die von SCHNEIDEWIND auf Vfa. Veranlassung angestellten Verss. in Vegetationsgefäßen sollten feststellen, ob die günstige Wirkung, welche die rohen Kalisalze auch in sehr kalireichen Bodenarten haben, etwa auf eine wassersparende Wirkung der Kalisalze zurückzuführen sei. Die Verss. ergaben, daßs in der That die Verdunstung aus den mit einer Kalidüngung versehenen Vegetationsgefäßen, die mit Zuckerrüben bestellt waren, deutlich geringer war, so daßs eine wassersparende Wirkung der Kalisalze außer allem Zweifel stand. Diese Wirkung nahm mit der Zeit sehr erheblich ab, trat aber wieder hervor, sobald eine neue Kalisalzdüngung gegeben wurde. Daßs die Unterschiede in der Verdunstung nicht allein vom Boden ausgingen, sondern auch von den Pflanzen selbst, welche wahrscheinlich salzreicher und somit zur Verdunstung weniger geneigt waren, ergab sich aus dem Vergleich der mit Rüben bepflanzten und unbepflanzten gebliebenen Gefäße.

Der Boden, der zu den Verss. über den Einfluß der Kalidüngung auf Ertrag u. Zus. der Zuckerrüben benutzt wurde, war in seinem Kalivorrat stark in Anspruch genommen, enthielt aber immer noch so viel Kali, daßs auch ohne Kalidüngung noch erträgliche Ernten erzielt werden konnten. Auch durch die stärkste Anwendung der chlorhaltigen Kalirohsalze (bis 12 Zentner Kalinit oder Karnallit pro Morgen) trat keine Erniedrigung des Zuckergehaltes ein. Die Resultate lehrten sogar, daßs die Kalirohsalze unter Umständen Zuckergehalt und Quotient zu bessern vermögen, was dafür spricht, daßs die Chlorverb. keinesfalls diejenige zuckererniedrigende Wirkung besitzen, die man ihnen allgemein zumessen will. Man braucht sich also in Rücksicht auf den Zuckergehalt und den Quotienten der Rüben von starken Düngungen mit Kalirohsalzen durchaus nicht abhalten zu lassen, wenn man von denselben sonst einen Vorteil zu erhoffen hat.

Während die Kalidüngung den Zuckergehalt der Rüben ohne oder neben einer mäßigen N-Düngung erhöhen konnte, hatten die Kalisalze dieses Vermögen verloren, sobald eine sehr starke Chilisalpeterdüngung (5 Zentner pro Morgen) angewendet wurde, und der Quotient war sogar ein deutlich schlechterer geworden. Man glaubte bis jetzt allgemein, daßs die Depression des Zuckergehaltes, welche der Chilisalpeter zweifellos bei großen Gaben hervorbringt, durch dessen Stickstoff hervorgerufen wird, u. meinte deshalb, die N-Düngung der Zuckerrüben im Interesse des Zuckergehaltes auf ein gewisses Maß einschränken zu müssen. Vf. hält es dagegen jetzt für wahrscheinlicher, daßs die Depression des Zuckergehaltes durch das Natron des Chilisalpeters hervorgerufen wird. Eine stark mit Natronsalpeter gedüngte Rübe nimmt wahrscheinlich sehr viel Natron, aber weit weniger Kali auf, und wenn dadurch der Kalivorrat der Rübe zu gering wird, dann muß nach HELLRIEGEL die Ausbildung

des Zuckers geschädigt werden. Aus demselben Grunde könnte man auch eine Depression des Zuckergehaltes durch die Natronsalze der Kalirohsalze befürchten. Indes nimmt die Rübe, trotzdem in den rohen Kalisalzen sehr viel mehr Natron- als Kaliverbindungen enthalten sind, doch sehr viel mehr Kali als Natron von dieser Düngung auf.

Mit einem Materiale, das aus den Zuckerrübindungsversuchen des Jahre 1892 stammte, wurde eine Unters. angestellt, wie hoch sich der Nährstoffbedarf einer Zuckerrübenerte unter jetzigen Verhältnissen gestaltet. Für die Kleinwanzlebener Rüben wurden im Mittel von vier Verss. die folgenden Zahlen für die in den Rüben vorhandenen Nährstoffe festgestellt, wobei die Zahlen für den Ertrag und Zucker in Doppelzentnern, die anderen Zahlen in Kilogrammen zu verstehen sind, u. alle Zahlen pro Hektar gelten. I. ist mit Kalidüngung, II. ohne Kalidüngung:

	Ertrag	Zucker	N	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	MgO	P ₂ O ₅	Cl
I.	286,9	42,2	87,87	64,46	38,62	22,28	17,97	10,00	18,02
II.	217,7	32,1	53,49	32,79	30,40	23,15	13,17	5,96	5,56

Diese Zahlen befinden sich durchaus nicht in Übereinstimmung mit den Mittelzahlen, die in den gebräuchlichen Tabellen gegeben werden. Zur Produktion von 286,9 Doppelzentnern würden danach 25,82 kg P₂O₅ erforderlich gewesen sein, während nicht mehr als 10 kg P₂O₅ gefunden wurden, trotz einer reichlichen Düngung mit 80 kg P₂O₅ pro Hektar. Diese 10 kg repräsentieren allerdings nur den Anteil, der in den Rüben selbst enthalten war. Rechnet man aber dazu auch noch die Blätter, so würde man doch nicht höher als in maximo auf 18–20 kg pro Hektar kommen. Man sieht hieraus, welche enorme und unverantwortliche Verschwendung man bisher mit der Anwendung der Phosphorsäure zu Zuckerrüben getrieben hat. Wenn man für dieselben 15–20 Pfd. Phosphorsäure pro Morgen anwendet, thut man sicher ein übriges, und eine größere Gabe hat bei dem kleinen P₂O₅-Bedürfnis der Zuckerrüben sicher keinen Zweck. (N. Z. Rüb.-Zucker-Ind. 33. 89–93. 22)

SACHSE.

Analytische Chemie.

Edgar F. Smith und Paul Heyl, *Über die Verwendung von Quecksilberoxyd bei der Analyse.* BERZELIUS empfahl die Verwendung von HgO zur Fällung von Zn, Ni und Co, und VOLHARD bestimmte das Zink im Zinksulfid durch Lösen des letzteren in Salzsäure, Zusatz von Quecksilberoxyd und vollständiges Eindampfen bis zur Verflüchtigung des Quecksilberchlorides, wonach ZnO zurückbleibt. Vgl. haben diese Methode auch auf andere Sulfide auszudehnen versucht. Wendet man dieselbe auf *Kadmiumsulfid* an, so fallen die Resultate infolge der Flüchtigkeit des Kadmiumchlorids leicht ungenau aus; dampft man jedoch die Lsg. in einem Platirtiegel ein, verwendet einen großen Überschuss von HgO, mit welchem auch die Tiegelwandungen bedeckt werden, u. steigert die Hitze nur ganz allmählich, so sind Verluste nicht zu befürchten. Auch die Überführung des *Mangansulfids* in Oxyd kann leicht und genau mit HgO ausgeführt werden, wenn man dieselben Kautelen beobachtet, wie bei der Bestimmung des Kadmiums. *Nickelsulfid* muß nach der Lsg. in Königswasser zur Trockne verdampft, der Rückstand in wenig W. gelöst und im übrigen ebenso behandelt werden, wie angegeben. Die Überführung von *Kobaltsulfid* in Oxyd mittels HgO ist zwar eine vollständige, ist jedoch für die Analyse nicht empfehlenswert, da es außerordentlich schwierig ist, ein Kobaltoxyd von genügend konstanter Zus. für die endliche Wägung zu erhalten. Die Bestimmung des *Wismuts* auf dem angegebenen Wege gelingt, wenn dasselbe als Oxychlorid

niedergeschlagen wurde. Letzteres wird in wenig HCl gelöst, ein Überschuß von HgO zugefügt u. dann wie oben verfahren; es kommt Bi₂O₃ zur Wägung. Es sind Porzellantiegel anzuwenden.

VOLHARD erwähnt, daß es ihm gelungen sei, *Eisen* von *Mangan* mittels HgO zu trennen. Nähere Angaben über das befolgte Verf. werden jedoch vermifst. Den Vff. gelang die Trennung in einfacher Weise folgendermaßen: Man fügt einen Überschuß des Fällungsmittels (HgO) zu der verd. Lsg. der gemischten Chloride, welche sich in einem Erlenmeyerkolben befinden. Die Fl. enthält eine Spur freier Säure.

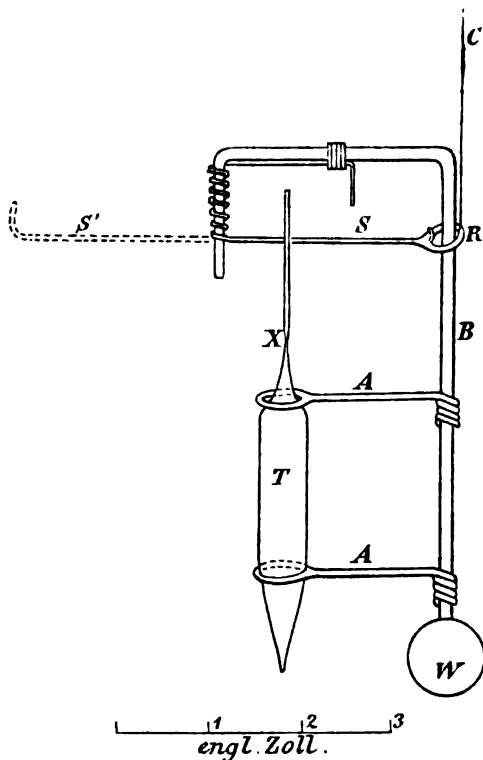


Fig. 41.

Nach dem Schütteln und Absetzen giebt man so lange Quecksilberoxyd zu, bis die überstehende Fl. farblos ist. Nach Auflösen des ersten Eisenniederschlags auf dem Filter in HCl fügt man allmählich NH₃ hinzu, bis nahezu alle freie Säure neutralisiert ist, und wiederholt die Fällung. Das Eisenoxyd ist manganfrei. *Beryllium* läßt sich auf analogem Wege nicht von Eisen trennen; auch auf *Uran* ist die Methode nicht anwendbar. Die Trennung des Eisens von Nickel, auf dieselbe Weise, wie die vom Mangan ausgeführt, ergab nur annähernde Resultate. *Aluminium* und *Beryllium* können mit HgO nicht von einander getrennt werden. *Lanthan* und *Cer* fallen aus den Lsgg. ihrer Chloride mit HgO unvollständig als Hydroxyde aus. Die Trennung des *Zinks* von *Mangan* auf dem angegebenen Wege gelang nicht, ebenso wenig die Trennung des *Chroms* von den Alkalien. (Z. anorg. Ch. 7. 82—90. 4,8. [Juni.] Univ. von Pennsylvania.)

MEYER.

William T. Burgess, Apparat zum Probenehmen von Wasser in einiger Entfernung unter der Oberfläche. Figur 41. Das Gefäß *T* von etwa 6 ccm Inhalt dient zur Aufnahme des Wassers für bakteriologische Untersas.; es wird sterilisiert u. noch heiß zugeschmolzen, so daß verminderter Druck in dem Gefäß herrscht und beim Abbrechen des dünnen Stabes *x* Wasser in dasselbe eintreten kann. *T* wird durch die Arme *A* an dem Messingstab *B* gehalten, der durch das Gewicht *W* beschwert ist und an dem Faden *C* in das Wasser getaucht wird. Der Ring *R* greift in das Ende der Spiralfeder *S* so ein, daß beim ruhigen Herablassen die Feder nicht aus dem Ring herauspringt; giebt man aber, sobald das Gefäß eine bestimmte Tiefe erreicht hat, dem Faden einen Ruck, so springt die Feder in die Stellung *S* und sprengt dabei den Stab *X* ab, so daß sich *T* teilweise mit Wasser füllt. (Chem. News 70. 54. 3/8.)

BODLÄNDER.

J. C. Boot, Über einige am Apparate von Romyn zur Bestimmung des Sauerstoffes im Wasser angebrachte Verbesserungen. Bei Bestimmung des Sauerstoffes im W. nach dem Verf. von ROMYN (93. II. 623. 733) ist die Probenahme kompliziert, und manche der Operationen sind nicht praktisch genug. Die Abänderungen, welche Verfasser anbrachte, führte zu folgendem Apparaten. Für die Entnahme des Wassers (Fig. 42): *A* ist ein Ballon von ca. 4 l Inhalt; derselbe

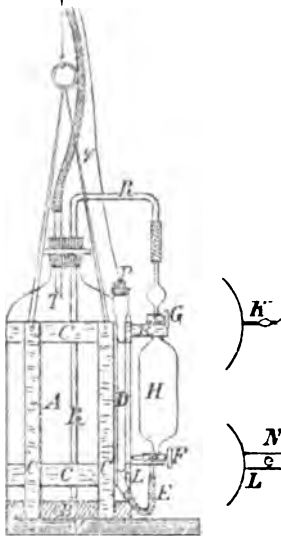


Fig. 42.

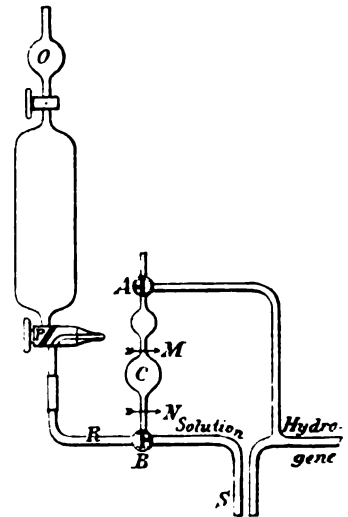


Fig. 43.

ist durch ein Bleigewicht *B*, welches mittels Kupferstreifen *C* gehalten wird, beschwert und kann auf diese Weise in das Wasser eingetaucht werden. Die Pipette *H* ist am Ballon durch die Öffnung *N* des Stückes *L* und durch die Pinzette *K* befestigt; ihr unterer Teil wird durch einen Kautschukschlauch *E* mit dem Tube *D* verbunden, welcher letzterer längs des Ballons aufsteigt u. durch den Kautschukstopfen *P*, der mit der Schnur *Q* versehen ist, verschlossen ist. Der obere Teil der Pipette steht mit dem Rohr *R* in Verb., welches bis auf den Boden des Ballons reicht. Hat man den letzteren in das zu entnehmende W. bis zur gewünschten Tiefe herabgelassen, so hebt man mittels der Schnur den Stopfen *D* heraus, worauf das W. durch die Pipette in den Ballon eindringt.

Um dem W. bei der Titrierung die Legg. von Hyposulfit u. Jod bequem hinzufügen zu können, dient die Vorrichtung Fig. 43. Zwischen 2 Dreiweghähnen befindet sich eine kleine Kugel C, welche genau 10 ccm innerhalb der Marken M u. N faßt. Der obere Hahn A gestattet, eine Verb. der Kugel C mit dem H₂-Apparate und der atmosphärischen Luft herzustellen; der untere Hahn B kommuniziert mit dem die Hyposulfitlg. fassenden Gefäße, bezw. mit der Pipette. Bei Beginn des Versuches giebt man den Hähnen die in der Fig. 43 kenntlich gemachte Stellung. Durch den Druck des H₂ wird die Leg. bis zur Marke M steigen. Man schließt nunmehr den Hahn B und giebt A eine Drehung, so daß C mit dem H₂-Zuleitungsrohr in Verb. steht. Jetzt verbindet man die Pipette mit dem Rohr R u. spült die Röhren aus, indem man die Leg. durch die seitliche Bohrung von P hindurchgehen läßt. Nachher öffnet man die Hahne der Pipette und läßt die Lösung aus C bis zur Marke N austreten, indem man Hahn B derart stellt, daß die Verb. zwischen der Kugel C und dem Rohr R hergestellt ist; schließlich werden die Hähne der Pipette und der Hahn B geschlossen. Ebenso verfährt man beim Zufügen der Jodlg. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 13. 88—92. 16/8. [März.] Lab. Polytechn. Delft.) PROSKAUER.

A. Bomboletti, *Fehlerquellen bei der hydrotimetrischen Analyse*. Vf. erörtert die Fehler, die sich aus der Notwendigkeit, allzu hartes W. vorher zu verdünnen, u. aus der Anwesenheit von Magnesia ergeben. (Gaz. chim. ital. 24. II. 26—30. 31/7.) SACHSSE.

C. Kippenberger, *Zur titrimetrischen Trennung von Hydroxyden, Carbonaten und Dicarbonaten der Alkalien, alkalischen Erden und der Magnesia*. Hämatoxylin, Gallein, Alkannin, Gentianablauf, Bleu de Lyon und Bleu de Poirrier geben mit den Carbonaten und Dicarbonaten der Alkalien, alkalischen Erden und der Magnesia, wie auch mit den jeweiligen einzelnen Carbonaten und Dicarbonaten der genannten Basen Farbreaktionen, welche eine quantitative Trennung von Carbonat u. Dicarbonat gestatten. Die mit Carbonaten erzeugten Färbungen unterscheiden sich von den durch die Hydroxyde hervorgerufenen Färbungen, während die letzteren unter sich gleich sind.

	Häma- toxylin	Gallein	Alkan- nin	Gentiana- blau	Bleu de Lyon	Bleu de Poirrier
Hydroxyd	blau	blau	blau	dunkelblau	rot	rot
Alkalicarbonat	} rot	blau, all- mählich rot werd.	blau	rot	rot	{ konz. rot verd. blau blau
Alkalidicarbonat		rot	rot	blau	blau	
Alkal. Erddicarbonat	} rot	rot	rot	blau	blau	blau
Alkal. Erddicarbonat		rot	rot	blau	blau	blau
Magnesiumcarbonat	blau	blau	blau	} blau	{ rot blau	} blau
Magnesiumdicarbonat	rot	rot	rot			

Für quantitative Zwecke erschienen die Indikatoren Hämatoxylin und Gallein als nicht brauchbar, da sie sich gegen Sesquicarbonat anders verhalten, als gegen Carbonate u. nicht erst mit Dicarbonat Farbumschläge lieferten. Bessere Dienste als Hämatoxylin leistete übrigens schon Gallein. In jeder Beziehung brauchbare Resultate lieferte die gleichzeitige Anwendung von Methylorange und Phenolphthalein, Alkannin oder Bleu de Lyon. Verwendet wurden 1%ige alkoh. Phenolphthaleinlg., ebensolche Leg. von Bleu de Lyon und eine gesättigte, möglichst genau eingestellte alkoholische Alkanninlg., die aus dem extraktförmigen Präparat bereitet wurde. Gegenüber MgCO₃ reagiert Bleu de Lyon nicht scharf genug,

und Alkannin giebt etwas zu hohe Resultate; alle drei Indikatoren lassen jedoch den Unterschied zwischen Dicarbonaten und Carbonaten, sowie den von Hydroxyden u. Carbonaten der Alkalien selbst bei sehr verd. Lsgg. scharf erkennen. Alkannin, auch Bleu de Lyon reagieren schärfer als Phenolphthalein.

Gentianablauf steht den vorgenannten Indikatoren an Schärfe nach u. giebt erst mit $\frac{1}{10}$ N.-Lsgg. gute Umschläge. Bleu de Poirrier und Indigblauschwefelsäure sind ungeeignet zur titrimetrischen Bestimmung von Hydroxyden neben Carbonaten. Das von F. LUX empfohlene Flavescin liefert bei exakter Durchführung des vorgeschriebenen Titrationsverfahrens wohl brauchbare Resultate, das Verf. ist jedoch umständlich, weil die freie CO_2 vertrieben werden muß. Da Methylorange durch Flavescin nicht beeinflusst wird, so läßt sich dieser gegen CO_2 unempfindliche Indikator in zweiter Phase der Rk., wenn bereits mit Alkali auf Gelb zurücktitriert worden ist, vorteilhaft verwenden.

In Lsgg., welche Hydroxyd und Carbonat enthalten, wird bei der ersten Phase der Titration (mit Phenolphthalein, Alkannin oder Bleu de Lyon) eine den Hydroxyd + der Hälfte der verbundenen CO_2 äquivalente Menge Säure verbraucht; die zweite Phase der Titration zeigt nur die Hälfte der verbundenen CO_2 , an, woraus sich dann das Hydroxyd aus der Differenz ergibt. Bei Mischungen von Dicarbonaten und Carbonaten ist bei der ersten Phase eine der Hälfte der Monocarbonate entsprechende äquivalente Menge Säure nötig, während die zweite Phase die Hälfte der ursprünglich zu Monocarbonat verbundene CO_2 + der Gesamtmenge der Monocarbonatsäure, welche in der ursprünglichen Fl. als Dicarbonat verbunden war, anzeigt. Gesamtsäureverbrauch in beiden Phasen zusammen ist also äquivalent der Gesamtmonocarbonatsäure, während sich die ursprünglich als Dicarbonat verbundene CO_2 aus der Differenz (2. Phase — 1. Phase) berechnet u. durch 2 dividirt: die wahre halbverbundene CO_2 anzeigt.

Zur Bestimmung von gel. Hydroxyd der alkal. Erden neben Alkalihydroxyd titriert man zuerst das Gesamthydroxyd durch Säure und Phenolphthalein, fällt dann mit bekanntem Volum überschüssiger Alkalicarbonatlag. die alkal. Erden und bestimmt im aliquoten Teil des Filtrates das überschüssige Alkalicarbonat neben Alkalihydroxyd mit Alkannin, Bleu de Lyon oder Phenolphthalein. — In analoger Weise läßt sich MgCO_3 bei gleichzeitig gel. Alkalicarbonat durch NaOH -Lösung trennen (Erhitzen ist notwendig), oder aber der MgCO_3 -Gehalt mit Hämatoxylin und sodann der Gesamtcarbonatgehalt mit Methylorange feststellen. In letzterem Falle wird jedoch nur $\frac{2}{3}$ des MgCO_3 als solches angezeigt. (Z. angew. Ch. 1894. 495 bis 501. München. Lab. f. angew. Ch. d. Univ.)

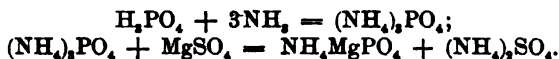
HEFELMANN.

Emilio Cavazzani und Angelo Cecconi, *Die Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl-Willfarth und nach Stock*. STOCK wendet zur Oxydation der organischen Substanz Schwefelsäure und Braunstein an (92. II. 182. 547) und erspart dadurch Zeit. Vff. bestätigen diese Abkürzung im Vergleich mit der Methode KJELDAHL oder KJELDAHL-WILLFARTH, sie haben indes immer nach STOCK etwas weniger N gefunden, als nach den anderen Methoden. Die Methode KJELDAHL-WILLFARTH ist daher bei allen genauen Unters. vorzuziehen, trotzdem wird man das Verf. nach STOCK nicht ganz aufgeben, da es überall, wo eine große Anzahl von Analysen auszuführen ist, gute Dienste leisten wird. (Annali Chim. Farm. 20. 87—93. August Padua.)

SACHSE.

Julius Langer, *Über eine neue volumetrische Bestimmung reiner Phosphorsäurelösungen*. V. SCHNEIDER u. E. GEISSLER behaupten, daß man die offizielle H_3PO_4 mit CO_2 -freier NaOH -Lsg. unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator ganz genau titrieren könne. Vf. erhielt nicht scharf stimmende Resultate auf diesem Wege, auch R. MALY's indirektes Verf. ergab sich als unbrauchbar für die Praxis.

C. GLÜCKSMANN's indirektes Verf. lieferte dagegen exakte Ergebnisse. Nach dieser Methode wird H_3PO_4 erst mit Mg-Mischung von bekanntem NH_3 -Gehalt ausgefällt und der Überschuss an NH_3 durch $\frac{1}{10}$ Normal-Oxalsäure und Lackmus als Indikator zurückgemessen. 3 Mol. NH_3 entspr. 1 Mol. H_3PO_4 :



Die Mg-Mischung wird erhalten durch Lösen von 20 g Mg-Sulfat, 75 g NH_3 -Fl. und 10 g NH_4Cl zu $\frac{1}{2}$ l. Wasser. (Pharm. Post 27. 369—70. Czernowitz. Chem. Lab. d. Universität.)

HEFELMANN.

C. Glücksmann, *Bemerkungen zur vorstehenden Arbeit von J. Langer*. R. MALY's Verf. giebt nach Überzeugung Vfs. unter Einhaltung aller nötigen Vorsichtsmaßregeln, insbesondere unter Ausschluss aller CO_2 brauchbare Werte, verliert aber dadurch viel von ihrer Bedeutung für die Praxis. SCHACHERL erwähnt gelegentlich, daß die Unbrauchbarkeit des betreffenden Verfahrens längst nachgewiesen worden sei, ohne jedoch die Beweise anzuführen. Vf. hat gefunden, daß MALY's Verfahren unter Umständen Fehler anhaften, welche dieselbe für die pharmazeutische Praxis als nicht empfehlenswert erscheinen lassen. Die vom Vf. ausgearbeitete Ammoniummagnesiummethode (vgl. vorst. Ref.) vermeidet alle Fehlerquellen, was später an einer größeren Untersuchungsreihe gezeigt werden soll. (Pharm. Post 27. 370—71. Czernowitz.)

HEFELMANN.

G. Nass, *Über die quantitative Bestimmung von Mangan, Magnesium, Zink, Kobalt und Nickel mittels der Oxalatmethode nach A. Classen*. CLASSEN's Oxalatverfahren zur Bestimmung des Mn (Handb. d. quant. Anal. IV. Aufl. 1891. S. 33, bezw. 28) wurde bisher nur von KESSLER u. später von KOFAHL einer Nachprüfung unterzogen. Letzterer fand das Verf. als völlig unbrauchbar und bewies, daß das gefällte Manganoxalat sowohl in Essigsäure, wie auch in der von CLASSEN vorgeschlagenen Waschflüssigkeit l. sei. Vf. gelangte zu keinem anderen Ergebnis, wie folgende Zusammenstellung seiner Durchschnittsergebnisse zeigt:

Essigsäure Proz. CH_3COOH	Verluste an Mn in Prozenten bei Anwendung von:		
	50 ccm	75 ccm	100 ccm
80	3,36	1,64	1,19
85	3,17	1,58	0,87
90	2,88	1,45	0,80
95	2,12	1,07	0,57
99	2,57	1,34	0,37

Die Tabelle lehrt, daß der Mn-Verlust mit der Konz. der Essigsäure sinkt, und daß mit 95%ig. Essigsäure die besten Resultate erhalten werden. Bei Verwendung von 125 ccm 95%ig. Essigsäure sinkt der Verlust auf 0,5%. Es ist nach den Verss. Vfs. 1. nicht möglich, die Fällung in der ursprünglichen Fl. quantitativ zu bewirken, und 2. fallen die Resultate bei Anwendung der vorgeschriebenen Waschflüssigkeit noch schlechter aus, da das ausgeschiedene Mn-Oxalat in derselben l. ist.

Magnesium. Beim Mg lieferte CLASSEN's Verf. exakte Resultate.

Zink. Auch beim Zn lieferte das Verf., wie schon KOFAHL bei der Nachprüfung feststellte, zutreffende Resultate.

Kobalt. Hier ergaben sich nach CLASSEN's Methode 0,7—2,9% Verlust.

Nickel. Die Verluste betrugen 4—8,9%, im Mittel 5%. (Z. angew. Ch. 1894. 501—8. Charlottenburg. Anorg. Lab. d. Techn. Hochsch.)

HEFELMANN.

Lamal, Über eine neue Morphinreaktion. Morphinlegg. geben auf Zusatz von Uranacetat eine rotbraune Färbung, die auf Säurezusatz verschwindet, während auf Zusatz von Ätzalkali ein intensiv roter Nd. entsteht, der bei Überschuß des Reagens in Gelb übergeht. Ausführung: Man giebt in eine Porzellanschale 2—10 Tropfen Morphinlegg. und ebensoviel Uranacetatlegg. (0,015 g Uranacetat und 0,01 g Na-Acetat in 5 ccm W.) und dampft auf dem Wasserbade ein. Es bleiben konzentrische hellrote oder hyazinthrote Ringe zurück. Die Reaktion ist sehr deutlich bei Ggw. von 0,000 005 g Morphinchlorhydrat u. noch sichtbar bei 0,000 05 g des Alkaloids. Oxymorphin giebt dieselbe Rk., Toxine und die meisten Alkaloide dagegen liefern diese Rk. nicht. Salicylsäure hinterläßt ziegelrote, Tannin, Gallus und Pyrogallussäure hinterlassen braune Ringe; Phenol färbt sich braun, die Färbung verschwindet jedoch wieder langsam beim Erwärmen. Die Farbrk. mit Uran ist unbeschränkt haltbar und kann daher als Testobjekt vor Gericht dienen. (*Semaine médicale* 14. 267; *Chem.-Ztg.* 18. Rep. 197.) HEFELMANN.

Quinquand, Bestimmung des Harnstoffs im Blute. Die alkohol. Blutextrakte sollen niemals zum Zweck der Harnstofftitrierung auf dem Wasserbade, sondern im Vakuum (nicht über 35°) abgedampft werden. Beim Abdampfen auf dem Wasserbade kann der Harnstoffverlust (durch Ammoniakbildung) 10—32% betragen. (*Cr. Soc. de Biologie* 1893. 952; *Centr.-Bl. f. Physiol.* 8. 278. 30/6.) SACHSE.

E. H. Farr und R. Wright, Gravimetrische und volumetrische Methoden zur Bestimmung der Alkaloide in narkotischen Extrakten. C. CASPARI u. DOHME hatten behauptet, daß die gewichtsanalytische Bestimmung der Alkaloide in narkotischen Extrakten an Genauigkeit hinter den titrimetrischen Bestimmungen weit zurückstehe, da der Alkaloidrückstand, welcher zur Wägung gelange, 10—20% Verunreinigungen enthalte. Um die Richtigkeit dieser Behauptung zu prüfen, verglichen die Vff. die gewichtsanalytischen Resultate nach zwei von ihnen früher benutzten Verff. mit den Ergebnissen titrimetrischer Verff. unter Anwendung verschiedener Indikatoren (Methylorange, Blauholzinktur, Jodeosin, Phloxin). Die analytischen Vergleiche ergaben folgendes: 1. Zur Bestimmung der Aconitumalkaloide ist das Titrierverfahren unbrauchbar und liefert zu hohe Resultate. — 2. Dasselbe gilt für Colchicumpräparate, welche scheinbar nur wenig Colchicin mit ausgesprochen basischem Charakter enthalten neben einer großen Menge eines aktiven, jedoch chemisch indifferenten Körpers. — Gelsemium enthält zwei Alkaloide: Gelsemium und Gelseminin. Letzteres, amorphes Alkaloid scheint in der Droge nur in geringer Menge vorhanden zu sein. Gelsemin hat nach GERRARD die Formel $C_{40}H_{58}N_2O_4$, nach SONNENSCHNIG $C_{40}H_{58}N_2O_4$, nach CUSHING $C_{40}H_{58}N_2O_{14}$, während SPIEGEL die Wahl läßt zwischen GERRARD's Formel und $C_{40}H_{58}N_2O_6$. — 4. Bei Cinchonabasen ist das titrimetrische Verf. wegen der unscharfen Endreaktion unsicher. — 5. Bei Veratrumtinkturen decken sich zwar annähernd die gravimetrischen und volumetrischen Resultate, allein die Mol.-Gew. der Veratrumalkaloide weichen so stark von einander ab, daß der Titrieranalyse keine entscheidende Bedeutung beizulegen ist. — 6. Geeignet zur Titriermethode sind die Alkaloide von Belladonna, Stramonium, Conium, Jaborandi, Lobelia, Nux vomica und Opium (für Morphin). Bei diesen verfahren Vff. wie folgt: 25—50 ccm (bei Hyoscyamus 100 ccm) Tinktur werden, eventuell unter Zusatz von Wasser auf dem Wasserbade entgeistet. Der Rückstand wird angesäuert, durch Baumwolle in einen Scheidetrichter filtriert, mit angesäuertem W. nachgewaschen und die saure Lsg. mit Chlf. ausgeschüttelt. Das Chloroformextrakt wird mit angesäuertem W. gewaschen und die Waschl. in den Scheidetrichter gegeben. Die Fl. im Scheidetrichter wird alkal. gemacht u. dreimal mit geringen Mengen Chlf. extrahiert, das Chloroformextrakt mit W. bis zur neutralen Rk. des Waschwassers ausgewaschen, mit einem Tropfen

$\frac{1}{1000}$ Jodeosin vers. und mit $\frac{1}{30}$ N.-HCl titriert, bis die Chlf.-Lsg. farblos erscheint. (Pharm. J. Transact. 1894. 124—26.) HEFELMANN.

E. Hotter, *Die Bestimmung des Gerbstoffes in Obstsäften*. Zur Bestimmung des Gerbstoffes in Trauben- und Fruchtwein ist das von J. v. SCHRÖDER modifizierte LÖWENTHAL'sche Verf. gezeigt. Der Gerbstoffgehalt in Wein oder Most wird durch Titrieren eines bestimmten Vol. vor u. nach der Behandlung mit Tierkohle festgestellt. In einen weiten Glaszylinder giebt man 10 ccm Wein und 25 ccm Indigolsg., füllt bis zu $\frac{3}{4}$ l auf und läßt die KMnO_4 -Lsg. tropfen- oder ccm-weise in demselben Tempo wie bei der Titerstellung einfließen. — Bei Bestimmung der Nichtgerbstoffe verfährt Vf. wie folgt: In ein 250 ccm-Meßkölbchen bringt man 25 ccm Wein, sodann eine abgemessene Menge reiner Tierkohle und füllt unter Berücksichtigung des von der Tierkohle eingenommenen Vol. mit W. bis zur Marke auf. Nach gutem Durchschütteln und Stehenlassen filtriert man durch ein trockenes Filter und verwendet 100 ccm Filtrat = 10 ccm Wein oder Most zur Titration. Aus der Differenz beider Titrationen berechnet man den Gerbstoffgehalt pro Liter Wein oder Most.

Vf. beobachtete nun, daß der Tanningehalt des Obstmostes zurückgeht, d. h. daß der unmittelbar von der Presse ablaufende Saft, sofort untersucht, einen oft bedeutend höheren Gerbstoffgehalt zeigt, als einige Tage später. Diese Verminderung des Gerbstoffgehaltes war ganz allgemein bei allen unters. Äpfelsorten, obschon sie sich bei den einzelnen Sorten und bei verschiedenen Jahrgängen verschieden erwies. Innerhalb von 14 Tagen ging der Gerbstoffgehalt um 15—82% zurück. Die Erscheinung der kontinuierlichen Gerbstoffabnahme im Äpfelmost erklärt Vf. durch die Annahme, daß in dem Augenblicke, wo der Zellsaft durch Zerreißen der Zellen des Fruchtfleisches unlöslicher Gerbstoff ausgeschieden wird, weil sich die im Most gleichzeitig vorhandenen Eiweißverb. und der Gerbstoff so lange ausfällen, bis Gleichgewichtszustand eintritt. Als Vf. den Most bis zum Sd. erhitzte, die Eiweißkörper also zum Gerinnen brachte, so wurde das Zurückgehen des Tanningehaltes fast vollständig aufgehoben. Solcher durch Erhitzen zugleich sterilisierter Most zeigte selbst nach mehreren Monaten noch keine Veränderung im Gerbstoffgehalt. Wurde einem genügend Eiweißstoffe enthaltenden Most Tannin zugesetzt, so wurde auch ein Teil des zugesetzten Tannins unl. und der Bestimmung entzogen, z. B. 22% desselben. Will man den wahren Tanningehalt von Obst ermitteln, so sind die Pressarbeiten schnell zu vollziehen und im ablaufenden Saftes sofort Tannin zu bestimmen; selbst Filtrieren ist zu vermeiden, da Filtrierpapier weitere Gerbstoffmengen zurückhält. Um den beim Filtrieren der Säfte eintretenden Gerbstoffverlust auszuscheiden, verfährt Vf. wie folgt bei der Tanninbestimmung in Obstsäften: 50 oder 100 ccm des direkt von der Presse ablaufenden Saftes werden mit 25 oder 50 ccm 90 bis 96 vol.-%ig. A. gut geschüttelt. Pektin-, Eiweißstoffe, Gummi etc. scheiden sich als dickflockiger Nd. aus. Je 10 ccm des Filtrates werden vor und nach der Gerbstoffausfällung durch Tierkohle mittels Chamäleon titriert. Um den Tanningehalt zu berechnen, ist die Differenz bei den Bestimmungen mit einem Faktor zu multiplizieren, welcher nicht $\frac{1}{2}$, = 1,5, sondern kleiner (1,45) ist, weil durch Mischen des Mostes mit A. Kontraktion eintritt. Letztere bestimmt man für A. bestimmter Konz., indem man 100 ccm einer 10%ig. Zuckerlsg. mit 50 ccm A. mischt und das Volum ermittelt. — Bei Anwendung trüber Moste erhält man mehr Tannin, da die suspendierten organischen Stoffe auch etwas KMnO_4 verbrauchen. (Chemiker-Ztg. 18. 1305—6.) HEFELMANN.

G. Lunge und **M. Schochor-Tscherny**, *Die Wertbestimmung von Mergeln für hydraulische Zwecke durch chemische Analyse*. Zur Beurteilung eines Mergels als Rohmaterial für Cement sind folgende Faktoren maßgebend: 1. Chemische Zus. des Mergels; 2. Mischungsverhältnis zwischen CaCO_3 und Thon (in HCl unl.); 3. Zus.

des Thons; a. ob er aus Silikaten oder vorwiegend aus freier SiO_2 besteht; b. die Form, in welcher die letztere auftritt (ob es Staubsand, Streusand, grober Sand oder amorphe SiO_2 ist); 4. Feinheitsgrad der Gemengteile; 5. Homogenität der Mischung. Bisher war man auf rein empirische Proben angewiesen; Vff. versuchen, Verf. anzugeben, die sich ohne Schwierigkeiten im Laboratorium ausführen lassen. Das Verf. ist kurz folgendes: Man erhitzt bei ganz gleichmäßigem Mergelmateriale ein Stück oder eine den Durchschnitt repräsentierende Anzahl kleiner Brocken im Pt-Tiegel zwei Stunden auf heftige Rotglut, womöglich auf Weissglut, kocht den feingepulverten Rückstand oder einen aliquoten Teil desselben erst mit 1 : 3 verd. HCl , dann mit 5%ig. Na_2CO_3 -Lsg. aus, wäscht nach beiden Auskochungen tüchtig aus, trocknet u. glüht den ungel. Rückstand. Derselbe soll dann einen möglichst geringen Bruchteil des Mergels ausmachen. Erst eine häufige Anwendung dieses Verfahrens neben der mechanischen Prüfung wird bestimmte Normen erkennen lassen für gute u. brauchbare Mergel.

HCl erweist sich als das geeignetste Aufschliessungsmittel für Mergel. Die Menge des in 1 : 3 verd. HCl lösl. Teiles des Thons ist sehr gering (0,3—1,3% SiO_2), nach 1½-stünd. Erhitzen auf Rotglut fanden sich in dem HCl -Auszug 4—8% SiO_2 , nach ¾-stünd. Erhitzen auf Weissglut 4—11½% SiO_2 . Die Menge der gel. SiO_2 hängt aber in hohem Grade von dem Gehalte derselben an gebundenem W. ab. Die hydraulischen Mörtel sind deshalb in Säuren ll., weil die im Feuer gebildeten Salze durch Säuren zers. werden, und SiO_2 in diejenige Hydratform übergeht, die dem betreffenden Salze entspricht. Daher sind die Portlandcemente in Säuren weit leichter und vollständiger l. als die Romancemente und die eigentlichen hydraulischen Kalke. Mit steigender Temperatur nehmen die Verb. zwischen CaO u. SiO_2 und CaO und Silikaten einen mehr basischen Charakter an. Romancemente u. hydraulische Kalke enthalten bekanntlich viel freien CaO , während die Portlandcemente so gut wie frei davon sind. Nimmt man nach LE CHATELIER im fertigen Cemente eine Verb. $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ an, so scheidet sich beim Behandeln mit Säuren SiO_2 als Trihydrat $\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ab, das sich in überschüssiger Säure leicht löst. Weniger hydratisiert erhält man die SiO_2 aus den schwächer gebrannten hydraulischen Mörteln, die mehr sauren Charakter zeigende Verb. enthalten. Die Brennprobe der Vff. soll nur zeigen, ob die SiO_2 oder Silikate mit dem CaO leicht eine Verb. eingehen, um mittels HCl und Na_2CO_3 , dann die verb. von der unverb. SiO_2 trennen zu können. Der HCl - und Na_2CO_3 -Auszug müssen zusammen alle aufgeschlossene SiO_2 ergeben. (BISCHOF benutzt bei der Thonanalyse bekanntlich H_2SO_4 u. Na_2CO_3 . Der Ref.) Es ist unbedingt nötig, auf die HCl -Behandlung noch eine Na_2CO_3 -Auskochung folgen zu lassen, weil sonst l. SiO_2 im Rückstande bliebe.

In einer Reihe synthetischer Verss. haben Vff. das Verhalten der drei in den Mergeln vorkommenden Formen von SiO_2 im Feuer geprüft. Mergel enthalten SiO_2 entweder als amorphe SiO_2 oder als Quarz oder chemisch an Al_2O_3 gebunden. Als SiO_2 -Materialien dienten amorphe SiO_2 aus Wasserglaslösung, Sand und Kaolin. Zu den Brennversuchen wurden verwendet CaCO_3 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgCO_3 und KNaCO_3 . Quarz und amorphe SiO_2 zeigten im Feuer keine große Abweichung von einander, vielmehr spielte betreffs ihres Verhaltens zum CaO im Feuer der Feinheitsgrad bei beiden Modifikationen die wichtigste Rolle. Weit leichter als amorphe und krystall. SiO_2 wird gebundene SiO_2 aufgeschlossen. Während z. B. in einem Versuch von der amorphen SiO_2 nur bis auf 65,9% SiO_2 in Lsg. gingen, war die chemisch verb. SiO_2 fast vollständig gel. Bei Ggw. von viel geb. SiO_2 genügt daher in der Praxis ein kürzerer Brand, da sich CaO und SiO_2 schneller vereinigen, und da ein solcher Mergel viel den F. erhöhende Al_2O_3 führt, so kann die Brenntemperatur viel höher steigen, ohne daß eine Verschlackung zu befürchten ist. MICHAELIS hat gezeigt, daß durch Brennen einer äußerst feinen Mischung der geschlammten Rohmaterialien

ein ausgezeichneter Cement erhalten wird, so daß alle Spekulationen hinfällig geworden sind, die das Totbrennen des Cementes dadurch erklären, daß bei höherer Temperatur beständige Verbb. erzeugt werden, die von Wasser gar nicht angegriffen werden und daher auch nicht zur Umlagerung fähig sind. Immerhin ist es aber zutreffend, daß ein zu starkes Brennen in praxi sehr nachteilig ist. Die Erhärtung eines Cementes hängt nach LE CHATELIER wesentlich von der in der ganzen M. verteilten krystall. Verb. $3\text{CaO}.\text{SiO}_2$ ab, welche sich nur aus einer geschm. Verb. ausscheiden. Leichter schm. sind aber die sauren Verbb. von CaO und SiO_2 . Da nun in praxi keine ideal homogene Mischung vorliegt, so muß auf eine Temperatur erhitzt werden, bei der alle Verbb. mit einwiger Ausnahme von $3\text{CaO}.\text{SiO}_2$, flüssig sind, d. h. auf Sinterungstemperatur. Schm. die ganze M. zusammen, so hört die Krystallbildung von $3\text{CaO}.\text{SiO}_2$ auf, welche wesentlich durch den Aggregatzustand bedingt wird: es bilden sich dann neben $3\text{CaO}.\text{SiO}_2$, verschiedene andere Ca-Silikate, die der Erhärtung nachteilig sind. Bei idealischer Mischung dagegen tritt auch bei den höchsten Temperaturen $3\text{CaO}.\text{SiO}_2$ als Endprodukt auf. — Die Ergebnisse der Untere. von Mergeln nach dem Verf. der Vff. decken sich in befriedigender Weise mit den Resultaten der empirischen Prüfungen. (Z. angew. Ch. 1894. 481—95. Zürich. Techn.-chem. Lab. d. Polytechn.)

HEFELMANN.

Technische Chemie.

F. Knapp, *Der feurige Fluß und die Silikate*. (Forts. von S. 537.) *Kupferoxyd* l. sich in Ggw. von Reduktionsmitteln im Glassatz, und derselbe erstarrt beim raschen Erkalten zu einem farblosen Glase, in dem sich erst beim Anwärmen die blutrote Farbe des Kupferrubins entwickelt. Beim langsamen Abkühlen von kupferhaltigen Gläsern bilden sich oktaedrische makroskopische Krystalle, die der Vf. nach Farbe, Form, Glanz und wegen der Silberausscheidung an Silbernitratlg. für solche von Kupfer ansieht. *Silber* wird schon bei beginnender Rotglut vom Glase aufgenommen, wenn man letzteres mit Chlorsilber oder metallischem Silber überzieht. Es treten dabei Farben von Gelb bis Orange auf („Lasur“). *Mennige* wird in Mengen bis zu 40—50% von einem Glassatz aus Sand und Pottasche aufgenommen u. giebt, schnell gekühlt, ein farbloses Glas, langsam erkaltet aber eine schwarze M., in der mikroskopisch zahlreiche metallglänzende Ausscheidungen von weißgrauer Farbe zu erkennen sind. — Die besprochenen Erscheinungen lassen sich am besten unter der Annahme von Lösungsvorgängen im physikalischen Sinne erklären, während Bildung chemischer Verbindungen nicht alle Beobachtungen deuten kann. Der Farbenwechsel von Gold- und Kupfergläsern beim Anwärmen kann dadurch zu stande kommen, daß im farblosen Glase die Metalle als Atome, im gefärbten als Moleküle gelöst sind. (Naturw. Rundsch. 9. 431—32.)

BODLÄNDER.

H. Glaassen, *Die Alkalität der Säfte*. Vf. sucht die Frage zu beantworten, welcher Indikator die richtige Alkalität anzeigt. Die Frage ist leicht zu beantworten, wenn die Legg. nur Alkalien oder Erdalkalien u. anorganische Säuren (ausgenommen CO_2) enthalten, da das Verhältnis von Alkali und Säure, wie es in den neutralen Salzen enthalten ist, der neutrale Punkt ist, und in diesem Falle sowohl Rosolsäure, als Phenolphthalein fast stets die gleiche Alkalität anzeigen. In den Rübensäften giebt es aber eine erhebliche Menge organischer Nichtzuckerstoffe, die je nach den Umständen basischen oder sauren Charakter haben. Hierzu gehört z. B. Asparagin und auch Betain. Vf. hat nun vorläufig das Verhalten des Asparagins erforscht, indem er Legg. desselben unter Anwendung der drei gebräuchlichsten Indikatoren (Rosolsäure, Lackmus, Phenolphthalein) mit $\frac{1}{10}$ Normalnatronlauge titrierte.

Aus den Verss. geht deutlich hervor, daß die Indikatoren sich dem Asparagin

und jedenfalls auch anderen ähnlich zusammengesetzten Stoffen gegenüber sehr verschieden verhalten. Während Asparagin Rosolsäure und Lackmus gegenüber fast neutral erscheint, ist es dem Phenolphthalein gegenüber ziemlich stark sauer. Titriert man alkal. Asparaginlsgg. mit Säure, so giebt nur Rosolsäure einen scharfen Farbumschlag, bei Lackmus geht die blaue Farbe ganz allmählich in die neutrale über, und bei Phenolphthalein verschwindet die rote Farbe sehr langsam.

Der Begriff der Neutralität für Zuckersäfte läßt sich folgendermaßen feststellen. Unter alkal. Säften muß man solche verstehen, in denen der Zucker bei länger andauerndem Erwärmen auf 100° keine stärkere Zersetzung erfährt, als sich nach den Tabellen HERZFELD's berechnen läßt, unter sauren Säften aber solche, in denen eine merkliche Inversion u. Abnahme der Polarisation dabei stattfindet. Der Punkt, wo der Übergang von der invertierenden zu der nicht invertierenden Lag. stattfindet, ist dann der Neutralitätspunkt. Auf Grund dieser Erklärung der Alkalität der Zuckersäfte hat Vf. folgende Versuche gemacht. Es wurden zwei Stunden lang im Wasserbade erhitzt: 1. Zuckerlösung allein, 2. Zuckerlösung mit Asparagin, 3. Zuckerlösung mit Asparagin und so viel Natronlauge, daß die Lag. mit Rosolsäure deutlich rot gefärbt wurde, und 4. Zuckerlösung mit Asparagin und so viel Natronlauge, daß die Lag. mit Phenolphthalein schwach rötliche Färbung zeigte. Diese Versuche bewiesen, daß in Säften, die mit Rosolsäure eine schwache Alkalität zeigen, bei längerem Kochen, besonders wenn die Temperatur erheblich über 100° steigt, Zucker invertiert und zersetzt werden kann, wenn sie Asparagin und ähnliche Stoffe enthalten. Es ist daher wohl möglich, daß die häufig beobachteten größeren Zuckerverluste beim Verdampfen u. Verkochen auf diesen Umstand zurückzuführen sind. Beim Erwärmen von Zuckerlsgg. mit Betaïn erfolgte keine Inversion. (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. 1894. 692—96. August.)

SACHSSE.

Fr. Turié, Weine von Salzböden. Bei der Fortsetzung seiner Unters. (94. I. 247) hat Vf. festgestellt, ob der Gehalt an Sulfaten u. an Magnesiasalzen in Weinen, die auf salzhaltigen Böden gewachsen waren, vermehrt sei. Die folgende Tabelle giebt die Resultate bei vier Weinen. Die Magnesia ist darin in zwei Formen aufgeführt, einmal als MgO berechnet, das andere Mal als MgCl. Die Zahlen geben an, wie viel im Liter enthalten ist.

Chlornatrium	4,51	1,11	3,06	2,17
Magnesia, MgO	0,18	0,05	0,18	0,16
Chlormagnesium, MgCl,	0,44	0,13	0,44	0,38

Auf der anderen Seite hat Vf. eine große Anzahl von Weinproben anderer Herkunft untersucht, die pro Liter zwischen 0,01—0,11 g MgO oder zwischen 0,04 bis 0,27 g MgCl, enthielten. Aus dem Vergleiche muß man schließen, daß die Weine von Salzböden etwas reicher an Magnesia sind, als die anderen Weine. Was die Sulfate anlangt, so findet man in jenen Weinen normale Mengen. (J. Pharm. Chim. [5.] 30. 151—54. 15/8.)

SACHSSE.

Anton Kukla, Verwendung von schwefliger Säure bei der Mälzerei. Die Vers., die schweflige Säure direkt beim Weichen anzuwenden, bezweckten die Erzielung einer hellen, weißen Farbe des Malzes. Ein weiterer Vorteil der Anwendung der schwefligen Säure ist der, daß durch das Weichen in angesäuertem W. die Weichdauer bis um 20 Stunden beschleunigt, das Wachstum auf der Tenne regelmäßiger und rascher wird, so daß man dabei das Arbeiten des Malzes auf der Tenne 2 bis 3 Tage kürzen kann. Die so erzielten Mälze sind besser, als bei der gewöhnlichen Art des Weichens aufgelöst mit besserem Verhältnis zwischen Zucker u. Nichtzucker. Außerdem wird bei einer solchen Arbeitsweise das Schimmeln des Haufens vollständig verhütet, so daß man bis spät in den Sommer hinein mälzen kann. Das

Weichwasser soll nicht mehr angesäuert werden, als das zur Neutralisierung von 1 ccm nicht mehr als 0,05 ccm $\frac{1}{10}$ Normalätznatron verbraucht werden. (Z. ges. Brauw. 17. 286. 25/8.) SACHSSE.

v. Schroeder, *Untersuchung über den Wassergehalt des lufttrockenen loharen Leders*. Der Vf. stellt die Unterss. über die Änderung des Wassergehaltes verschiedener Sorten gefetteten und nicht gefetteten Leders mit den Jahreszeiten an. Die Proben wurden in trockenen, nach Norden gelegenen Räumen bei normaler und bei ungenügender Lüftung aufbewahrt. Bei normaler Aufbewahrung hat den höchsten Wassergehalt, im Mittel 23,13%, lufttrockene ungegerbte Hautsubstanz (Hornleder). Von den gegerbten Ledern haben die ungefetteten einen größeren Wassergehalt (im Mittel 17,77%), als die gefetteten (im Mittel 14,29%). Dieser Unterschied entspringt daraus, daß das Fett kein Wasser aufnimmt und läßt sich aus dem Fettgehalt mit ziemlicher Sicherheit berechnen. Als mittlerer Wassergehalt ungefetteten lufttrockenen loharen Leders kann in unseren Breiten 18% angenommen werden, mit Schwankungen von 16,22—19,09%. Ein Einfluß der größeren oder geringeren Durchgerbung des Leders auf den Wassergehalt war nicht zu erkennen. Sättigung des loharen Leders mit W. in einer bei niedriger Temperatur mit Wasserdampf gesättigten Atmosphäre tritt ein, wenn das Leder ungefähr 24% Wasser enthält. Der durchschnittliche Wassergehalt des loharen fettfreien Leders variiert mit den Jahreszeiten und betrug im:

Januar	Februar	März	April	Mai	Juni	Juli	August
20,11	20,29	17,45	16,27	15,75	15,51	16,68	16,79%
September	Oktober	November	Dezember				
17,48	17,80	18,80	19,47%				

Für die Beurteilung der zulässigen Gewichtsverluste des Leders auf dem Transport folgt hieraus, daß in der Zeit von Mitte August bis Ende Februar jede Gewichtsabnahme des Leders als nicht statthaft u. als ein Beweis für schlechte Trocknung desselben anzusehen ist; in der Zeit von Anfang März bis Mitte oder Ende August dürfen dagegen auch reell getrocknete Leder Gewichtsverluste von rund 2% in vier Wochen erleiden; als Maximum des möglichen Gewichtsverlustes sind 4% anzusehen. Auch im Frühjahr und Sommer müssen Gewichtsabnahmen sich immer aus der Änderung der Witterung erklären lassen, um gerechtfertigt zu sein. — Leder, die in ungenügend gelüfteten, kühlen Räumen aufbewahrt worden sind, können 2 bis 3% Wasser über die Norm enthalten und infolge dessen zu große Gewichtsverluste auf dem Transport erleiden, aus denen man auf die unreelle Trocknung schließen kann. — Die Resultate der Lederanalysen sollten gleichmäßig auf 18% Wassergehalt bei ungefettetem Leder berechnet werden und bei gefetteten auf 18% Wassergehalt der fettfreien Substanz. (DINGL. Pol. J. 293. 139—43. 164—67. 187—92. Tharand.)

BODLÄNDER.

Patente.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Darstellung des Methyläthers des o-Oxyanthrachinons*. Das durch Nitrieren des Anthrachinons in schwefelsaurer Lsg. erhaltliche Mononitroanthrachinon läßt sich durch Behandlung mit Ätzalkalien oder alkalischen Erden in methylalkoh. Lsg. in der Siedehitze leicht

in den Methyläther des Oxyanthrachinons überführen. Derselbe ist in W. so gut wie unl.; in A., Ä., Chlf., Bzl. und Eg. l. er sich leicht; er krystallisiert aus A. in hellgelben Kryställchen vom F. 140—145°; in konz. Schwefelsäure löst er sich mit gelbroter Farbe. (Patentbl. 15. 536. DRP. 75 054. 16/5. 93.)

Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co., Elberfeld, Darstellung von α_1 -Amido- α_2 -naphtol- α_2 -sulfosäure. Ebenso wie die α_1 -Naphtylamin- α_2 - α_2 -disulfosäure liefert auch die α_1 -Naphtylamin- α_2 - α_2 -disulfosäure des Patentes Nr. 70 857 beim vorsichtigen Erhitzen mit 75%ig. Kalilauge auf 150—160° eine α_1 - α_2 -Amidonaphtol- α -sulfosäure, in welcher die Sulfogruppe in α_2 -Stellung sich befindet. Diese Säure ist in W. fast unl.; ihre Alkalisalze sind ll. mit rein blauer Fluoreszenz; mit Eisenchlorid färben sich die Legg. grün; die Diazoverb. krystallisiert in gelben irisierenden Blättchen. (Patentbl. 15. 536. DRP. 75 055. 3/6. 93.)

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., Darstellung von p-Amidoäthoxymethyldiphenylamin. Unterwirft man das o-Toluolazophenetol der Einw. saurer reduzierender Agenzien, wie Zinnchlorür, in salzsaurer Leg., so erhält man als Hauptprod. der Rk. p-Amidoäthoxymethyldiphenylamin. Aus dem bei der Reduktion entstehenden Basengemisch, das neben jener Umlagerungsbasis noch Toluidin und Phenetidin enthält, wird die Amidodiphenylaminbase in Form ihres sehr schwer löslichen Chlorhydrats isoliert. Die freie Base krystallisiert gut aus Ligroin und schm. bei 82°. Charakteristisch ist außer dem schon erwähnten Umstand, daß ihr Chlorhydrat im W. sehr schwer l. ist, das Verhalten gegen salpetrige Säure. Fügt man zu der verd. salzsauren Leg. einen Tropfen Natriumnitritlg., so erfolgt intensiv blauviolette Färbung; bei Zusatz, von mehr Nitrit verschwindet diese Färbung und man erhält eine klare, goldgelbe Diazolsg., die nun mit Phenolen zu Farbstoffen kombiniert werden kann. (Patentbl. 15. 537. DRP. 75 292. 3/11. 92.)

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., Darstellung eines blauen beizenfärbenden Farbstoffs der Anthracenreihe. Das saure Reduktionsprodukt der Dinitroanthrachrysondisulfosäure (vgl. Patentschrift Nr. 73 684) ist durch Kochen mit Alkalien oder alkalischen Erden in einen neuen wertvollen Beizenfarbstoff überführbar.

Der neue Farbstoff bildet ein rotes, krystallinisches Pulver, das sich als Sulfosäure in h. W. mit schön roter, in verd. Alkalien mit blauer Farbe auflöst. Er ist sowohl Beizen-, als auch Säurefarbstoff und zieht, zum Unterschied vom Ausgangsprod., auf Wolle im sauren Bade mit prächtig roter und auf Chrombeize mit kräftig blauer Nuance. Die saure Färbung kann nachträglich durch Metallbeizen beliebig nuanciert werden und liefert, z. B. mit Fluorchrom entwickelt, ein reines Blau. Die mit Beizen entwickelten Färbungen sind vollständig licht- und walkecht u. zeichnen sich durch hervorragende Reinheit der Nuance aus. (Patentbl. 15. 589. DRP. 75 490. 7/9. 93.)

Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co., Elberfeld, Darstellung von braunen bis braunschwarzen Azofarbstoffen. Während die nach dem Verfahren des Patentes Nr. 22 714 durch Einw. von Diazoverbb. auf Chrysoidine dargestellten Farbstoffe keine besondere Bedeutung erlangt haben, gelangt man zu technisch wichtigen Prodd., wenn man die Diazoderivate aromatischer Amidooxycarboxylverb. mit Metadiaminen, bezw. substituierten Metadiaminen kuppelt, u. auf 1 Mol. der so erhaltenen chrysoidinähnlichen Produkte 1 Mol. einer Diazoverb. aus Aminen, substituierten Aminen oder Amidoazoverbb., bezw. 1 Mol. der aus gleichen Molekülen Tetrazosalzen und Aminen, bezw. Phenolen erhältlichen Zwischenprodd. oder $\frac{1}{2}$ Mol. einer Tetrazoverbindung einwirken läßt. Man gelangt so, besonders wenn an letzter Stelle Hydroxyl-, Carboxyl- oder Sulfogruppen enthaltende Diazoverbb. verwendet werden, zu Farbstoffen, welche die wertvolle Eigenschaft besitzen, sowohl gewöhnliche, als auch gebeizte Wolle in braunen bis braunschwarzen, walk- und lichtechten Tönen anzufärben und sich dadurch in charakteristischer Weise von den Farbstoffen des Patentes Nr. 22 714 unterscheiden. (Patentbl. 15. 537. DRP. 75 293. 23/12. 92.)

Verlag von **Leopold Voss in Hamburg**, Hohe Bleichen 34.

Soeben erschienen:

Grundzüge der Chemie.

Methodisch bearbeitet

von

Prof. Dr. Rudolf Arendt.

Mit einer systematischen Übersicht der wichtigsten Mineralien und Gesteine und 180 Figuren im Text.

Fünfte, vermehrte und verbesserte Auflage.

1894. *M* 2.40.

Anorganische Chemie in Grundzügen.

Methodisch bearbeitet

von

Prof. Dr. Rudolf Arendt.

Mit einer systematischen Übersicht der wichtigsten Mineralien und Gesteine und 150 Figuren im Text.

Sonderabdruck nach des Verfassers „Grundzügen der Chemie“, fünfte Auflage.

Zweite, vermehrte und verbesserte Auflage.

1894. *M* 1.60.

Leitfaden

für den

Unterricht in der Chemie.

Methodisch bearbeitet

von

Prof. Dr. Rudolf Arendt.

Vierte, verbesserte und vermehrte Auflage.

Mit 85 Abbildungen im Text.

1892. *M* —.80.

Technik der Experimentalchemie.

Anleitung zur Ausführung chemischer Experimente für Lehrer und Studierende sowie zum Selbstunterricht.

Von

Prof. Dr. Rudolf Arendt.

Zweite, umgearbeitete Auflage.

Ein Band mit 780 Abbildungen und einer Figurentafel.

1892. Preis *M* 20.—, gebunden *M* 22.50.

(Auch zu beziehen in 10 Lieferungen zum Preise von je *M* 2.—.)

Amylium aceticum

ca. 100 Centner zur successiven monatl.
Abnahme gegen Kasse zu kaufen ge-
sucht. — Offerten mit äußerstem Preise
an Rudolf Mosse, Berlin S. W. unter
Chiffre J. O. 7240 erbeten. [157]

VON PONCET, GLASHÜTTEN WERKE,
Berlin S.O., Köpnickerstrasse 54.



Neu!

**Fabrik und Lager
aller
Gefässe und
Gerätschaften
für chem. pharmac.
Zwecke,
desgl. Schau- und
Verpackungsgefässe
für Chemikalien, Drogen,
Parfumerie etc.**
**Neu Filtertrichter mit Innenrippen,
sehr praktisch. [99]
Preisverzeichnisse gratis franco.**

Japanlackfarbe,
peinture brillante du Japon,
schützt Holz und Metalle gegen atmo-
sphärische Einflüsse besser als Olanstrich
oder Lacküberzug. [113]
Societät Molijn & Co., Rotterdam.

Jute-Sackband,
4 fach bis 6 fach à 60 Pf. per Kilogr., 8 fach
bis 11 fach à 65 Pf. per Kilogr.
Sackcordel,
gute, starke Qualität à 75 Pf. per Kilogr.
Plombenschnur
zum Zubinden der Säcke, welche plom-
biert werden sollen, à 100 Pf. per Kilogr.
Näh-Bindfaden
zum Zunähen der Säcke à 110 Pf. per
Kilogr. liefern als Spezialität [138]
Brüder Holschmidt,
Braunschweig. 67.

Platinschmelze und Platinaffinerie

der Tentelew'schen chemischen Fabrik bei St. Petersburg. [140]
Chemisch reines Platin in Barren, Blech, Draht (hart oder weich), Tiegel, Schalen,
Konzentrationsgefässe für Schwefelsäure und sonstige Geräte, auch nach Zeichnung.
Platinbruch wird in Zahlung genommen. — Adresse:
Tentelew'sche chemische Fabrik, St. Petersburg.

Deutsches Schwamm-Import-Haus

J. Lorenz, Offenbach a. M.

Billigste und reellste Be-
zugsquelle in Schwämmen
Jeder Art. [158]

Muster-Sortimente 5—100 Mark.

Verlag von Leopold Voss in Hamburg.

Erschien:

E. T. A. Hoffmann.

**Sein Leben
und seine Werke.**

Von

Georg Ellinger.

M 5.—, geb. M 6.—.

Früher erschien:

Novalis.

(Friederich von Hardenberg.)

Eine
biograph. Charakteristik
von

Just Bing.

1898. M 4.—, geb. M 5.—.

Central-Blatt.

Vollständiges Repertorium

für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie.

Redaktion: Professor Dr. Rudolf Arendt
in Leipzig-Gohlis, Sidonienstrasse 7, I.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Dr. G. BODLÄNDER in Clausthal i/H. — Dr. E. FROMM in Freiburg i. B. — Dr. HEFELMANN in Dresden. — Prof. Dr. JANEOREK in Agram. — Dr. RICH. JOS. MEYER in Berlin. — Dr. F. MUHLERT in Prag. — Prof. Dr. W. NERNST in Göttingen. — Prof. Dr. F. NIES in Hohenheim. — Prof. Dr. R. SACHSSE in Leipzig. — Dr. A. SAUER in Heidelberg. — Dr. V. WACHTER in Nördlingen. — Dr. A. WIHTOL in St. Petersburg.

Verlag von LEOPOLD VOSS in HAMBURG, Hohe Bleichen 34.

LXV. Jahrgang (IV. Folge. VI. Jahrgang) Band II.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände.

Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben. Preis des Bandes 30 Mark.

Inhalt: Anorganische Chemie. Henri Moissan, Darstellung einer Varietät des aufgeblähten Graphits 609. — H. Lescoeur, Wasserhaltige Metallchloride 609. — R. Fasbender, Über die Doppelchloride der Alkalimetalle mit Gold etc. 609. — A. L. Potilizin, Über die Ursache und die Bedingungen des Erhärtens von Gips 609. — J. Panfiloff, 10-Hydrate von Brom- und Jodmagnesium 610. — G. Wyrouboff, Amidochromate 610. — F. A. Volkmann, Über Hydrate von Eisenjodür und -bromür 610.

Organische Chemie. A. J. Rossolimo, Über Kondensation von Caprylen 611. — C. Lepereq, Methyl- und Äthylnitrosobutyrate 611; Einwirkung alkalischer Nitrite auf Äthylbrompropionat 612. — E. Utescher, Über rechtsdrehende Blütenhonige 612. — E. Naegeli, Benzoylanilid 613.

Gärungschemie und Bakteriologie. A. C. Huysse, Die Koagulation der Milch durch Cholera Bakterien 613. — Beijerinck, Schizosaccharomyces octosporus 614. — C. Eijkman, Mikrobiologisches über die Arakfabrikation in Batavia 614. — H. Will, Zur Unters. hefeentüber Biere 615.

Physiologische Chemie. E. Stahl, Transpiration etc. 615. — Julius Stoklasa, Der physiologische Wert der bodenelichen Phosphorsäure 616. — Hellriegel, Nährstoffbedarf der Zuckerrübe 616. — M. L. Lindet, Entwicklung und Reifen der Äpfel 617. — S. Rideal, Pepsinverdauung 617. — Ferdinand Blumenthal, Vorkommen und Bildung der Bernsteinsäure 617. — M. Hahn, Die Einwirkung verschiedener Säuren bei der Pepsinverdauung 618.

Medizinische Chemie. G. F. Henning, Die chemische Theorie der natürlichen Choleraimmunität 619. — O. Arnaud, Unters. über die Ätiologie der akuten Dysenterie in den warmen Ländern 620. — Max Klemptner, Zur Wirkung des Kupfers auf den tierischen Organismus 620. — J. Antal, Kobaltnitrat, ein Antidot gegen Cyan 620. — Hans Meyer, Tannigen oder Acetylannin 621. — Giusto Pasqualis, Therapeutische Anwendung der Glycerinphosphorsäure 622.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie. Severin Jolin, Einige Unters. über die Leistungsfähigkeit der Kieselguhrfilter 622. — G. Oppermann, Neues Verfahren zur Reinigung und „Sterilisierung des Trinkwassers“ 622. — H. Wefers Bettink, Zwei Verfälschungen von Handelswaren 623.

Pharmazeutische Chemie. Sig. Kraus, Liquor Aluminii acetici ad usum externum 623. — B. H. Paul u. A. J. Cownley, Chemie der Ipecacuanha 624.

Mineralogische und geologische Chemie. R. Helmhaacker, Vorkommen von Schwefel in Rußland 624. — Paul Jannasch und James Locke, Analyse eines Apatits aus großblättrigem Graphit von Ceylon 625. — R. Helmhaacker, Der Goldvorrat Rußlands 625. — J. W. Thomas, Über die Chemie der Kohlebildung 625. — T. E. Thorpe, Die Mineralwässer von Cheltenham 625.

Analytische Chemie. Edward Russel Budden u. Herbert Hardy, Vorläufige Mitteilungen über die kolorimetrische Bestimmung kleinster Mengen von Blei etc. 625. — F. A. Gooch und J. Howland, Jodometrische Bestimmung der Tellursäure 626. — F. A. Gooch u. J. K. Phelps, Reduktion der Arsensäure durch Einwirkung von Salzsäure etc. 626. — F. A. Gooch und H. P. Moseley, Nachweis etc. geringer Mengen von Arsen im Kupfer 627. — Carl Kippenberger, Kritische Studien der Methoden der Kohlensäurebestimmung in Trink- und Mineralwässern etc. 627. — G. Denigès, Schneller Nachweis des Zinns 627. — P. E. Browning, Reduktion der Vanadinsäure durch Einwirkung von Weinsäure etc. 628. — A. Berg, Eine Reaktion der Säuren mit Alkoholfunktion 628. — Alfred H. Allen, Prüfung des Harns auf kleine Mengen Zucker 628. — W. v. Schulz, Prüfung des Rostkastanienextraktes auf Saponin 629. — W. Mader, Über die Soxhlet'sche aräometrische Milchfettbestimmungsmethode 629. — P. Kulisch, Unterss. über den Glycerin-gehalt der Weine 629. — A. Prager, Die gewichtsanalytische Bestimmung reduzierter Zucker mittels Fehling'scher Lösung 630. — Arthur Bornträger, Verhalten von neutralem und basisch-essigsaurem Blei gegen kohlen-saures, schwefelsaures und phosphorsaures Natrium etc. 630. — Pietro Laguardia, Über den toxi-kologischen Nachweis von Kaliwasserglas 630.

Technische Chemie. H. Behrens u. A. B. van Lingé, Cementstahl, Ferrochrom etc. 631. — J. B. Hannay, Metallurgie des Bleies 633. — F. A. F. C. Went u. H. C. Prinsen Geerligs, Über Zucker und Alkoholbildung durch Organismen etc. 633. — H. C. Prinsen Geerligs, Lösliche Phosphorsäure etc. 633; Eine schnelle Manier, um Magnesia in Fabri-kationskalk aufzufinden 634. — Ad. Clusa, Die Anwendung der Flußsäure zur Herstellung einer Hefe ohne Säuerung 634. — D. Iwanowsky, Der Einfluß des Sauerstoffs auf die alkoholische Gärung 635. — H. Köhler, Mitteilungen aus der Praxis der Steinkohlenteerdestillation 635. — Patente 636.

Namenregister.

- | | | | |
|---------------------|-------------------------|-----------------------|------------------------|
| Allen, A. H. 628. | Geerligs, H. C. P. 633. | Köhler, H. 635. | Paul, B. H. 624. |
| Antal, J. 620. | 634. | Kraus, S. 623. | Phelps, J. K. 626. |
| Arnaud, O. 620. | Gooch, F. A. 626. 627. | Kulisch, P. 629. | Potlizin, A. L. 609. |
| Behrens, H. 631. | Hahn, M. 618. | Laguardia, P. 630. | Prager, A. 630. |
| Beijerinck 614. | Hannay, J. B. 633. | Lepereq, G. 611. 612. | Rideal, S. 617. |
| Berg, A. 628. | Hardy, H. 625. | Lesoeur, H. 609. | Rossolimo, A. J. 611. |
| Bettink, H. W. 623. | Hellriegel 616. | Lindet, M. L. 617. | Schulz, W. v. 629. |
| Blumenthal, F. 617. | Helmhaacker, R. 624. | Linge, A. R. van 631. | Stahl, E. 615. |
| Bornträger, A. 630. | 625. | Locke, J. 625. | Stoklass, J. 616. |
| Browning, P. E. | Henning, G. F. 619. | Mader, W. 629. | Thomas, J. W. 625. |
| 628. | Howland, J. 626. | Meyer, H. 621. | Thorpe, T. E. 625. |
| Budden, E. B. 625. | Huyse, A. C. 613. | Moissan, H. 609. | Utescher, E. 612. |
| Clusa, A. 634. | Iwanowsky, D. 635. | Moseley, H. P. 627. | Volkmann, F. A. 610. |
| Cowley, A. J. 624. | Jannasch, P. 625. | Naegeli, E. 613. | Went, F. A. F. C. 633. |
| Denigès, G. 627. | Jolin, S. 622. | Oppermann, G. 622. | Will, H. 615. |
| Eijkmann, C. 614. | Kippenberger, C. 627. | Panfiloff, J. 610. | Wyrouboff, G. 610. |
| Fasbender, R. 609. | Klemptner, M. 620. | Paspualis, G. 622. | |

Allgemeine Inseraten-Annahme
bei **Hudolf Messo**
Annoncen-Expedition
für sämtliche Zeitungen
Deutschlands u. d. Auslands.

Hamburg, Berlin, Breslau, Chemnitz, Köln a. Rh., Dresden, Frankfurt a. M., Leipzig, Magdeburg, Mannheim, München, Nürnberg, Prag, Stuttgart, Wien, Zürich, London.

Anzeigen.

Inseraten-Geldbörse
für die
60 mm breite Petitzeile
20 Pfennige

Platinschmelze und Platinaffinerie

der Tentelew'schen chemischen Fabrik bei St. Petersburg. [140]

Chemisch reines Platin in Barren, Blech, Draht (hart oder weich), Tiegel, Schalen, Konzentrationsgefäße für Schwefelsäure und sonstige Geräte, auch nach Zeichnung.

Platinbruch wird in Zahlung genommen. — Adresse:

Tentelew'sche chemische Fabrik, St. Petersburg.

Chemisches Central-Blatt.

1894 Band II.

Nr. 14.

3. Oktober.

Anorganische Chemie.

Henri Moissan, *Darstellung einer Varietät des aufgeblühten Graphits.* Bull. Soc. chim. Paris. [3.] 11. 837—40. — C. 93. I. 852—53.) ARENDT.

H. Lescoeur, *Wasserhaltige Metallchloride.* Vf. erwidert gegen SABATIER (Seite 192) erstlich persönlich, indem er demselben vorhält, daß eine Prioritätsreklamation eher von seiner Seite (LESCOEURS) berechtigt wäre, als umgekehrt, zweitens sachlich, indem er die von LESCOEUR in Zweifel gezogenen Hydrate als tatsächlich bestehend aufrecht erhält. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] 11. 853—57.) SACHSSE.

R. Fasbender, *Über die Doppelchloride der Alkalimetalle mit Gold und die Trennung der Alkalien von einander* (vergl. 94. I. 409). Die Kalium- u. Rubidium-doppelchloride des Goldes unterscheiden sich durch ihre Löslichkeit in A. Ersteres l. sich schon in ca. 4 Tln. A. von 98%, letzteres erst in ca. 54 Tln. Es läßt sich diese Verschiedenheit benutzen, um Rubidiumsalze frei von Kalium zu erhalten. In dem bei 100° getrockneten Salze, welches die Zus. $\text{AuCl}_3 + \text{RbCl}$ hat, läßt sich das Rb nach der Reduktion mit Oxalsäure als Carbonat bestimmen. Man stellt dann zunächst das neutrale Sulfat her durch Abrauchen mit H_2SO_4 , l. es in Wasser und dampft mit einem Überschuß von Ammoniumcarbonat zur Trockne. (Nederl. Tijdschr. Pharm. 6. 227—29. August. Maastricht.) MUHLERT.

A. L. Potilizin, *Über die Ursache und die Bedingungen des Erhärtens von Gips.* Die frühere Anschauung, daß das Festwerden von geglühtem, d. h. wasserfreiem Gips eine Folge von Wasseraufnahme und hierbei eintretender Krystallisation sei, hält Vf. für unrichtig. Auf grund von Versuchen erklärt Vf. den Vorgang folgendermaßen. — 1. Beim Mischen von wasserfreiem Gips mit W. wird die α -Art erst in das Halhydrat umgewandelt; ein Teil von letzterem löst sich sofort, wobei eine geringe Wärmemenge frei wird, und bildet eine gesättigte Lsg.; die β -Art bleibt wasserfrei. — 2. Aus dem gel. Halhydrat und teilweise auch aus dem festen bildet sich durch Wasseraufnahme das 2-Hydrat, wobei wieder Wärme frei wird. Die Bildung des 2-Hydrats aus dem gelösten Salz geht schnell vor sich, einmal wegen der starken Konzentration der Lösung, und dann infolge der Temperaturerhöhung; es scheidet sich schnell in Form kleiner, verfilzter Krystalle aus. An Stelle des abgeschiedenen 2-Hydrats tritt in die jetzt salzärmere Lsg. eine weitere Menge des Halhydrats, welches noch kein W. aufgenommen hatte; auch ist unterdessen ein Teil der β -Art unter Wasseraufnahme in das Halhydrat übergegangen. Nach einiger Zeit findet also weitere Ablagerung der Krystalle des 2-Hydrats statt, und dieser Vorgang währt so lange, als noch W. und die β -Art des wasserfreien Gipses vorhanden sind. Die sich anfangs schnell absetzenden Krystalle des 2-Hydrats lagern sich um und zwischen die Körner des Halhydrats und der β -Art des wasserfreien Gipses und verbinden diese.

Die Dauer des Erhärtens von wasserfreiem Gips hängt c. p. von der Menge der vorhandenen β -Art und ihrem Zustande — amorph oder krystallinisch — ab. Die größte Härte erzielt man durch Zusatz einer Wassermenge, deren Verbrauch durch

Verdunstung und Hinzutreten zum wasserfreien Gips mit dem Ende der Umwandlung beider Gipsarten α - u. β - und des Halhydrats in das 2-Hydrat zusammenfällt. Besteht der gebrannte Gips nur aus Halhydrat, so verläuft die Rk. zu schnell, und es kann leicht ein Überschuss von W. nachbleiben, mithin die M. bröcklich werden. Dasselbe findet statt, wenn zuviel von der β -Art im Gips enthalten ist: die α -Art wird umgewandelt, und das W. verdunstet, noch ehe die β -Art es aufnehmen kann; doch ist solcher Gips fähig, bei weiterem Zusammentreten mit W. zu erhärten (sog. hydraulischer Gips). Durch richtiges Verhältnis der beiden Gipsarten, das sich auf grund ihrer verschiedenen Löslichkeit leicht ermitteln lässt (S. 515), erhält man den für praktische Zwecke geeignetsten Gips. Zu stark geglühter Gips, der die α -Art nicht enthält, wie auch Anhydrid, erhärten nicht, da die Prozesse der Bildung und Lag. des Halhydrats, sowie auch die damit verbundene Wärmeentwicklung und die Krystallisation des 2-Hydrats zu langsam vor sich gehen. (J. Russ. phys.-chem. Ges. [5.] 26. 221—29. [5/5.]*] Lab. d. Warsch. Univ.) NAUCK.

J. Panfloff, 10-Hydrate von Brom- und Jodmagnesium. Durch Sättigen von frisch bereitetem Magnesiumhydroxyd mit HBr, Eindampfen der schwach sauren Lag. auf dem Wasserbade u. Trocknen des Rückstandes im Exsikkator bei Zimmertemperatur erhielt Vf. das Hydrat $\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in Form von Nadeln u. hexagonalen Prismen, F. 152°. Beim Abkühlen einer Lag. dieser Krystalle, die 45% des wasserfreien Salzes enthielt, auf -115° traten einzelne kleine Aggregate weißer, undurchsichtiger, sehr dünner Tafeln auf. Umrühren mit dem Thermometer rief weitere reichliche Ausscheidung der Krystalle hervor. Die Analyse der bei unter 0° abgepressten u. zwischen Fließpapier getrockneten Krystalle ergab die Zus. $\text{MgBr}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. F. 11,5—12,5°, wobei im Kapillarrohr zwei Schichten auftreten: oben eine farblose Fl., unten weiße Krystalle; somit findet gleichzeitig mit dem Schmelzen des 10-Hydrats Bildung eines wasserärmeren Hydrats statt, welches sich bei der Untern. als das Hydrat $\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ erwies. Durch Sättigen von frisch bereitetem Magnesiumhydroxyd mit HJ und Verdunsten bei gewöhnlicher Temperatur über H_2SO_4 , wobei starke Braunfärbung der Lag. eintritt, erhielt Vf. lange, breite, prismatische Nadeln F. 41°. Aus einer Lag. dieser Krystalle, die etwa 58% des wasserfreien Salzes enthielt und auf $+8^\circ$ abgekühlt war, schieden sich nach Eintragen einiger Krystalle von $\text{MgBr}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ reichlich kleine, farblose, sechseckige Tafeln aus. Diese wurden bei -4° bis -5° zwischen Fließpapier abgepresst. Die Analyse ergab die Zus. $\text{MgJ}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, F. 23°; auch hier fand beim Schmelzen Bildung eines wasserärmeren Hydrats statt; in der geschmolzenen M. schwammen Krystalle, deren Analyse die Zus. $\text{MgJ}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ergab, F. 42°. (J. Russ. phys.-chem. Ges. [5.] 26. 234—39. [5.5.]*] Lab. d. Univ. Kasan.) NAUCK.

G. Wyrouboff, Amidochromate. HEINTZE hat (71. 563. 689) Amidochromate beschrieben, von denen die K-Verb. die Formel $\text{CrO}_3(\text{NH}_3)\text{K}$ erhalten hat. Kurze Zeit darauf (Ber. 4. 117) beschrieb DARMSTÄDTER ein sogen. Kaliumnitrodichromat. $(\text{CrO}_3)_2\text{K}(\text{NO}_3)$. Vf. hat nun schon vor längerer Zeit (Jahresber. d. Chem. 1881. 23) mitgeteilt, daß die Verb. von DARMSTÄDTER nichts anderes als K-Tetrachromat war: eine Auffassung, die jetzt allgemein angenommen ist. Dagegen sind die Amidochromate neuerdings wieder von LÖWENTHAL (S. 230) untersucht und beschrieben worden. Dem gegenüber teilt Vf. mit, daß diese sogen. Amidochromate nichts weiter sind als unreine Dichromate. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] 11. 845—53) SACHSE.

F. A. Volkmann, Über Hydrate von Eisenjodür und -bromür. Vf. bereite sich die Legg. nach SMITH (Philos. Mag. 7. 156. 1835), indem er auf eine gewogene Jodmenge Eisenspäne im Überschuss schüttete und eine gemessene Menge W. zusetzte. Nach einiger Zeit erwärmte sich die Mischung stark, trotzdem ging die Rk. nicht zu Ende

die braune Fl. mußte gekocht werden, bis keine Joddämpfe mehr entweichen; dazu genügten gewöhnlich 3–5 Minuten. Durch Verdunsten der filtrierten Lösung im Exsikkator erhielt Vf. dünne, symmetrische, sechseckige Tafeln des Hydrats $\text{FeJ}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Reine Krystalle durch Eindampfen konz. Legg. zu erhalten, erwies sich als äußerst schwierig, da das Hydrat sehr zerfließlich ist und sich leicht oxydiert. Das Schmelzen des F. zwischen 90 u. 98° erklärt sich aus dem größeren oder geringeren Feuchtigkeitsgehalt der Krystalle. Bei etwa 50° färben sie sich schwarz, nehmen aber beim Abkühlen ihre ursprüngliche grüne Farbe wieder an. Dasselbe beobachtete Vf. auch bei der Leg. von Eisenjodür. Eine Leg., die $\text{FeJ}_3 + 8,5\text{H}_2\text{O}$ enthielt, schied beim Abkühlen auf -16° dünne Nadeln des Hydrats $\text{FeJ}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ab. Dieses Hydrat erhält man aus derselben Leg. durch langsames Abkühlen in Ggw. eines Krystalles von $\text{FeJ}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in Form dünner, hellgelber Prismen, die sich leichter abpressen lassen (am besten bei etwa 0°). Das Hydrat hat keinen bestimmten F.; bei etwa $+8^\circ$ zerfällt es unter Bildung des Hydrats $\text{FeJ}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Eine Leg. von $\text{FeJ}_3 + 9\text{H}_2\text{O}$ erstarrte beim Abkühlen auf -30° zu einer festen Masse, die zwischen 0° u. 5° schmolz. Ein kleiner Teil dieser Masse rief in einer auf -10° abgekühlten Leg. von $\text{FeJ}_3 + 10,5\text{H}_2\text{O}$ reichliche Abscheidung kleiner tafelförmiger Krystalle des Hydrats $\text{FeJ}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ hervor. Größere, durchsichtige, grüne Krystalle dieses Hydrats erhielt Vf. aus der vom Hydrat $\text{FeJ}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ abgegossenen Mutterlauge durch Abkühlen auf -11° . Weniger zerfließlich, als die Hydrate $\text{FeJ}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ u. $\text{FeJ}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, F. $0-2,5^\circ$. Aus einer Leg. von $\text{FeJ}_3 + 8,25\text{H}_2\text{O}$ erhielt Vf. bei gewöhnlicher Temperatur das Hydrat $\text{FeJ}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, durch Abkühlen auf -10° das Hydrat $\text{FeJ}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, und nach Entfernung dieser Krystalle erstarrte die Mutterlauge fast vollständig unter Abscheidung des Hydrats $\text{FeJ}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Eine Leg. von $\text{FeBr}_3 + 9\text{H}_2\text{O}$ schied hellgrüne, seidenartige, sehr kleine, zerfließliche Krystalle des Hydrats $\text{FeBr}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ab. Beim Erwärmen werden die Krystalle zwischen 45 und 50° feucht und zersetzen sich unter Bildung des Hydrats $\text{FeBr}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, welches kleine, hellgrüne Krystalle bildet, die sich an der Luft durch Oxydation leicht bräunlich färben. Sie verlieren bei 200° W., jedoch ohne zu schmelzen. (J. Russ. phys.-chem. Ges. [5.] 26. 239–50. [5/5*] Lab. d. Univ. Kasan.)

NAUEK.

Organische Chemie.

A. J. Rossolimo, Über Kondensation von Caprylen. Vf. fügte zu konzentrierter H_2SO_4 tropfenweise Caprylen unter Kühlung, so daß die Temperatur nicht über 0° stieg. Nach einigen Minuten war der KW-stoff gel. Die Leg. wurde in abgekühltes W. gegossen, auf welchem sich nach einiger Zeit eine fettartige Schicht abschied, die abgehoben, erst mit Pottasche, dann mit W. gewaschen und mit Ä. extrahiert wurde. Nach Verjagung des Ä. wurde der Rückstand fraktioniert. Bei einem Druck von 150 mm erhielt Vf. zwischen 216° und 220° ein dickes, gelbliches Öl von angenehmem ätherischem Geruch. D. 0,836. Die Molekulargewichtsbestimmung nach **RAOULT** ergab 224, was der Formel $\text{C}_{16}\text{H}_{32}$ entspricht. Aus den hochsiedenden Fraktionen erhielt Vf. Tricaprylen $\text{C}_{24}\text{H}_{48}$; Molekulargewicht gef. 333; ber. 336. Die Kondensation von Caprylen gelingt nur bei Anwendung möglichst konzentrierter H_2SO_4 bei niedriger Temperatur. (J. Russ. phys.-chem. Ges. 26. 250–255. [5/5*] Mek.-chem. Lab. d. Univ. Moskau.)

NAUEK.

G. Leparoq, Methyl- und Äthylnitrosobutyrate. Durch Einw. von Na-Nitrit auf Äthylbrompropionat erhielt Vf. (84. I. 889) das Äthylnitrosopropionat. Vf. hat nun diese Rk. auch auf Methyl- und Äthylbrombutyrat angewandt. Das Methylbrombutyrat wurde durch gelindes Erhitzen von Buttersäure im Sandbade mit 2% Schwefel und dem doppelten Gewicht Brom dargestellt. Nach Entfärbung setzt

42*

man die doppelte theoretische Menge Methylalkohol u. 5%, Schwefelsäure zu, kocht 2 Stunden am Rückflusskühler, fällt mit W. und rektifiziert. Um das Brombutyrat dann in das Nitrosobutyrat umzuwandeln, versetzt man es mit der vierfachen Menge Methylalkohol u. der wss. Lsg. von zwei Mol. Na-Nitrit. Nach 14-tägigem, ruhigen Stehen fällt man den nicht angegriffenen Äther mit W. und schüttelt die Fl. mit Ä. aus, bei dessen Verdunstung das *Methylnitrosobutyrat* $C_4H_9NO_2$ als glänzende M. auskristallisiert, die bei 61° schm. und sich leicht verseift. Das *Äthylnitrosobutyrat* $C_6H_{11}NO_2$ wurde in ganz ähnlicher Weise erhalten, es stellt eine weisse, amorphe M. dar, die bei 51° schm. und ebenfalls leicht verseifbar ist.

Vf. hat auch versucht, das Äthylnitrosoisobutyrat darzustellen, indem er auf Äthylbromisobutyrat K-Nitrit einwirken liess. Zu seiner Verwunderung wurde aber nur Äthylnitrosopropionat erhalten. Vf. kann noch nicht angeben, ob diese Substanz als wesentliches Prod. der Rk. anzusehen ist, oder ob man ihre Bildung durch Verunreinigungen der angewandten Isobuttersäure erklären muss. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] 11. 883—86.)

SACHSSE

G. Leperocq, *Einwirkung alkalischer Nitrite auf Äthylbrompropionat*. Vf. sucht die von ihm (94. I. 889) entdeckte Entstehung von Äthylnitrosopropionat aus Äthylbrompropionat durch Einw. von Nitriten nach ihrem Verlaufe zu erklären. Eigentlich müsste man dabei die Bildung eines Nitroderivates anstatt eines Nitrosoderivates erwarten. Vf. nimmt daher an, dass sich auch anfänglich ein Nitropropionat bildet, das aber dann durch das Nitrit zu einem Nitrosoderivat reduziert wird. Hiermit stimmt überein, dass zwei Mol. Nitrit nötig sind, um 1 Mol. des bromierten Äthers umzuwandeln, und dass man nach der Rk. in der Fl. ein Nitrat findet. Erhielt man das Äthylbrompropionat mit A. und Na-Nitrit, so entwickeln sich Ströme von Gas und die Fl. wird gelb. Giesst man dieselbe in W., so scheidet sich ein rötliches Öl ab, während die Fl. mit Ä. geschüttelt an diesen das Nitrosopropionat abgibt. Die Analyse dieses schwer zu reinigenden Öles führte zu der Formel $C_4H_9N_2O_4$.

welche die Verb. als *Äthylidinitrosodilaktat*,

$$\begin{array}{c} CH_3.C.NO.CO.C_2H_5 \\ >O \\ CH_3.C.NO.CO.C_2H_5 \end{array}$$
 erscheinen lässt.

Eine Bestätigung dieser Auffassung erhielt Vf. dadurch, dass er bei Behandlung des Methylbrompropionats mit Nitrit neben dem Hauptprod. ein krystallinisches Nebenprod. erhielt, dessen Formel $C_3H_7N_2O_4$ war, und das somit *Methylidinitrosodilaktat* sein müsste. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] 11. 886—88.)

SACHSSE

E. Utescher, *Über rechtsdrehende Blütenhonige*. Vf. rektifiziert zunächst ein irriges Citat HEFELMANN's aus Vfs. Mitteilung über den flüssigen Raffinadezucker von SACHSENRÖDER und GOTTFRIED. Der flüssige Raffinadezucker ist zweifellos durch teilweise Inversion einer Zuckerlag. mittels Säure hergestellt, jedoch nicht, wie A. RÖHRIG angegeben hat, aus Raffinade, sondern aus 90—98%ig. Zucker, also aus Rohzucker. Sodann wendet sich Vf. gegen die von HEFELMANN (übrigens auch von den Schweizer Analytikern. D. Ref.) vorgeschlagene Beurteilung von Blütenhonigen, welche abnorme Mengen Rohrzucker enthalten (S. 584). Er erklärt jeden abnorme Mengen Rohrzucker führenden Blütenhonig für verfälscht, will keinerlei Rücksicht auf die Erzeugung des Honigs genommen sehen und empfiehlt nur, in dem Gutachten zu erwähnen, dass die Fälschung ausnahmsweise auch durch Bienen, denen Rohrzucker absichtlich gereicht wurde oder aus Zuckerraffinerien zugänglich war, bewirkt sein könne. Die Schweizer Analytiker und HEFELMANN lassen dagegen einen Blütenhonig mit bis zu 16% Rohrzucker noch zu, weil Blütenhonige aus der Nähe von Zuckerraffinerien soviel Rohrzucker aufweisen können. Einen Unterschied zwischen zufälliger Rohrzuckeraufnahme durch die Bienen und Zuckerverfütterung seitens des Bienenwirtes will Vf. bei der chemischen Begutachtung vermieden wissen;

die Frage nach dem Fälscher sei Sache des Richters, nicht des Experten. (Pharm. Centr.-H. 36. 513—15.)
HEFELMANN.

E. Naegeli, Verschiedene Mitteilungen. Benzoylanilid. Zur Darst. verfährt man am besten folgendermaßen: 14 g Benzoylchlorid werden unter gutem Umschütteln tropfenweise zu 93 g Anilin gesetzt, wobei die Temperatur zwischen 30—40° erhalten wird. Dann erhitzt man noch $\frac{1}{2}$ Stunde auf 60—70°. Die Prodd., Benzoylanilid und Anilinchlorhydrat bleiben, in dem Anilin gelöst. Man gießt die Fl. langsam in 800 ccm W., die mit 95 g HCl angesäuert sind. Das Benzoylanilid scheidet sich dabei ab. Es bildet ein fast weißes Pulver, das bei 158—159° schm. Die Ausbeute ist theoretisch. Eine andere Methode zur Darst. des Benzoylanilids besteht in der Erhitzung von Benzoesäure mit Anilin. Durch die folgende leichte Modifikation des dabei üblichen Verfahrens steigert man die Ausbeute. Man schm. in einer Retorte im Luftbade 1 Mol. Benzoesäure, die dabei sublimierende Säure wird dann durch Erhitzen wieder auf den Boden der Retorte zurückgetrieben. Man setzt dann Anilin (1 Mol.), das auf 110—115° erhitzt ist, zu, wodurch man einen Verlust an Benzoesäure vermeidet, der immer eintritt, wenn man direkt krystallisierte Benzoesäure und Anilin erhitzt. Die Temperatur der Mischung wird dann von zwei Stunden zu zwei Stunden auf folgende Grade gebracht: 180—185°, 190—195°, 200—205°, 210—215°, 220—225°. Dabei geht W. u. Anilin über, das man in einem graduierten Gefäße aufängt. Nachdem man auf 170° hat erkalten lassen, bringt man in die Retorte eine der Destillation äquivalente Menge von Anilin und erhitzt je eine Stunde auf die oben angegebenen Grade. Diese Operation wird noch einmal wiederholt. Nach dem vollständigen Erkalten wird das Prod. gepulvert und mit verd. Sodalag. u. Salzsäure ausgewaschen. Das Benzoylanilid läßt sich sublimieren.

Benzenylamidothiophenol, $C_6H_5.C \begin{smallmatrix} N \\ \diagup \\ S \end{smallmatrix} > C_6H_5$, wurde von A. W. HOFMANN entdeckt u. beschrieben (Ber. 12. 2360). Vf. hat dasselbe nach den Vorschriften HOFMANN's ebenfalls dargestellt. Die Verb. schm. bei 113°, HOFMANN hatte 115° angegeben. Auch das *Mononitrobenzenylamidothiophenol* erhielt Vf. nach den Angaben HOFMANN's. Beim Schmelzen desselben mit Ätzkali erhält man p-Nitrobenzoesäure, die Nitrogruppe steht also zum Benzylkohlenstoff in p-Stellung.

Benzolaxophenoläthylat, $C_6H_5.N=N.C_6H_4.OC_2H_5$. BEILSTEIN beschreibt in seinem Handbuche ein Methyl- und ein Acetylderivat des Benzolazophenols. Vf. hat auch das Äthylderivat dargestellt. Dasselbe schm. bei 85° und destilliert bei 325—326°. Es bildet schöne, manchmal 1—2 cm lange Krystallnadeln, die orangerot mit violettem Reflex sind. (Bull. Soc. Chim Paris [3.] 11. 891—98.)
SACHSSE.

Gärungschemie und Bakteriologie.

A. C. Huysse, Die Koagulation der Milch durch Cholera Bakterien (vergl. 94. I. 968). Das durch die Cholera Bakterien gefällte Casein ist in Alkalien l., wodurch aufs neue bewiesen wird, daß dasselbe durch SS. und nicht durch ein labartiges Enzym koaguliert ist. Die Koagulation trat ein auch in Milch, die durch sterilisiertes Natriumcarbonat alkalisch gemacht war. In dem von dem Casein abfiltrierten Milchsérum gelang es, durch Fällen ein Enzym abzuscheiden, welches jedoch keine koagulierende Eigenschaften besaß, sondern zur Klasse der Gelatine verflüssigenden Enzyme gehörte. Die Säure, welche die Dickung hervorruft, ist wahrscheinlich Milchsäure. Es konnte zwar nicht das Ca- oder Zn-Salz in den charakteristischen Krystallformen erhalten werden, doch bildete sich bei Oxydation derselben mit Dichromat u. Schwefelsäure Aldehyd. (Nederl. Tijdschr. Pharm. 6. 232—35. Aug.) MUHLERT.

Beijerinck, *Schizosaccharomyces octosporus*, eine achtsporige Alkoholhefe. Diese neue Hefeart unterscheidet sich von dem LINDNER'schen *Schizosaccharomyces Pombe* (94. I. 159) durch die massenhafte Sporenbildung und die ziemlich regelmäßig auftretende Achtszahl der Sporen. Gefunden wurde sie auf älteren Korinthen von Zante. In Würze wie auf Gelatinekulturen verwandelt sich der Inhalt der meisten Zellen, nachdem sie bis zur Größe von 12–20 μ angeschwollen sind, in Sporen. In Würzelatine bildet sie Kolonien, wie die Kulturhefen, nur wächst sie etwas langsam; gesteigert wird das Wachstum durch Zusatz von 3–5% Glukose oder Lävulose. Die morphologischen und biologischen Eigentümlichkeiten dieser Hefe werden ausführlich geschildert und an Zeichnungen auseinander gesetzt.

In bezug auf den assimilierbaren N, ist *Schiz. octosporus* sehr wählerisch: NH₄-Salze und Asparagin im Nährmedium ließen unter sonst günstigen Bedingungen ein kaum merkliches Wachstum erreichen. Selbst Peptonum siccum, welches für die Bierhefe eine ausgezeichnete N-Quelle darbietet, erlaubt nur ein sehr schwaches Wachstum. Nur die natürlichen N₂-Verbb., wie sie im Malz und in den Rosinen gefunden werden, sind als die eigentliche Bezugsquelle des N, aufzufassen. Von den Kohlehydraten verursachen Glukose, Lävulose und Maltose ein kräftiges Wachstum, Mannit und Glycerin nur ein schwaches, Rohrzucker, Erythrit, Milchsucker, Raffinose, Dulcit, Quercit, Arabinose und Inosit gar keins. *Octosporus* ist die erste bekannte Hefenart, welche Rohrzucker nicht zum Wachstum verwerten kann. Bei dem Wachstum in Mannitlg. blieb die Alkoholbildung aus. Die Beziehungen zum freien O₂ sind ähnlich wie beim Rahmpilz; nur untergetauchte Zellen, welche mit O₂ getränkt sind, können im O₂-freien Medium Gärung verursachen. Die Bierhefe braucht viel weniger gespeicherten O, als Kahmpilz u. *Octosporus*. Geruch und Geschmack der lebhaft mit *Octosporus* gärenden Würzen sind nicht angenehm. Die Gärzeit dauert auch bei starker Lüftung 12 Stunden länger, als bei Bier- und Weinhefe. Die Würze kommt in einer *Octosporus*-Gärung nur schwierig von 10 auf 4° BALLING, während sie bei Bierhefe auf 1–2° zurückgeht; der Gehalt an Alkohol beträgt in ersterem Falle nicht über 0,7 %. Preßhefe von *Schizosaccharomyces octosporus* verhält sich zur gewöhnlichen Preßhefe hinsichtlich ihrer Triebkraft wie 60 zu 100. (Centr.-Bl. für Bakter. und Parasitenkunde 16. Nr. 2; Z. Spirit.-Ind. 17. 273. 22/8. Delft.)

PROSKAUER.

C. Bijkmann, *Mikrobiologisches über die Arakfabrikation in Batavia*. Das Ausgangsmaterial für die Arakfabrikation in Batavia ist nicht, wie in China der Reis, sondern die sonst fast wertlose Melasse der Zuckerfabriken, welcher Reis als Nährmittel für den Hefepilz zugesetzt wird. Als Mutterhefe kommt chinesische Hefe in Verwendung, die so zubereitet wird, daß geschälte Reiskörner in k. W. eingeweicht und mit einer Anzahl aromatischer Pflanzenteile (Knoblauch, Galgant, Kanell, Ingwer, Pfeffersorten, Muskatnuß, Nelken) zu Pulver gestossen werden. Das Pulver wird dann zu einer teigigen M. geknetet und daraus Ballen angefertigt, die man, mit Reisstroh bedeckt, drei Tage lang an einem feuchtwarmen Orte aufbewahrt; sie sind alsdann mit Pilzrasen überzogen und werden an der Sonne oder bei gelindem Feuer getrocknet. Mit solcher zu Pulver geriebenen Hefe werden nun von den Hülsen befreite Reiskörner, nachdem sie gargekocht u. in dünner Schicht ausgebreitet sind, vermischt und sich selbst in einem mit durchlöcherter Boden versehenen Fäßecken überlassen. Am nächsten Tage sind die Reiskörner mit einem weißen Mycel überzogen und dabei weicher u. saftiger geworden; nach zwei Tagen bildet der Reis jene safthaltige M., deren Saft 20–30% Zucker enthält. In diesem Zustande wird die M., *Tapej* genannt, auf bereits in Gärung befindliche Melasse schwimmen gelassen. Der *Tapej* wird am nächsten Tage zerkleinert und in einen zweiten Bottich mit 1:2 verd. Melasse eingefüllt. Hieraus wird sodann der erste Bottich wieder befüllt und

mit neuer Tapejmasse vers., während der Rest des zweiten Bottichs als Hefengut auf mehrere Bottiche verteilt wird. An den folgenden Tagen wird ein Zusatz neuer verd. Melassemengen gemacht; am 8.—10. Tage ist die Gärung beendet, worauf man noch in irdenen Töpfen eine Nachgärung u. Klärung vor sich gehen läßt. Nach weiteren acht Tagen wird destilliert; das Destillat enthält 50 Gew. % A. und wird als Arak in den Handel gebracht.

Bei der mkr. Unters. des mittels chinesischer Hefe vergorenen Reises findet man einen Schimmelpilz, dessen Mycel Stärke in Dextrin u. dann in Maltose und Glukose überführt, wobei ein Teil des Zuckers in Milchsäure übergeht. Der Pilz ist dem *Amylomyces Rouxéi* (93. II. 86) sehr ähnlich u. gehört zu den Mucorarten. Ausser diesem isolierte Vf. noch zwei Alkoholgärer mit diastatischer Wirkung. Bei der Melasse-gärung fällt die Hauptrolle einem stäbchenartigen Mikroben zu, der zugleich Alkohol erzeugt. Seiner Form nach ähnelt dieser einem Dreschflegel; er besitzt keine diastatische Kraft, invertiert jedoch Rohrzucker und vergärt ihn hinterher unter beträchtlicher Säurebildung. Eine Reinkultur in sterilisierte Melasse geimpft, gab unter starker Schaumbildung einen guten Arak. Die Stäbchen scheinen entweder in der Melasse ursprünglich vorhanden zu sein oder stammen aus dem verwendeten Flußwasser; in der chinesischen Hefe u. auch im gärenden Reis wurden sie nicht angetroffen. In Batavia ist dieser Bacillus der konstante Begleiter der Melasse-gärung; die Vermutung, daß der Batavia-Arak demselben seine anerkannte Superiorität verdanke, hat sich aber nicht bestätigt. (Centr.-Bl. f. Bakter. und Parasitenk. 16. Nr. 3; Z. Spirit.-Ind. 17. 273—74. 22/8.)

PROSKAUER.

H. Will, *Zur Untersuchung hefentrüber Biere*. Da es bei der Unters. hefentrüber Biere darauf ankommt, rasch festzustellen, ob die Trübung durch Vertreter von Kulturhefen oder durch wilde Hefenrassen hervorgerufen wird, untersucht Vf. die Mittel zur schnellen Unterscheidung dieser Arten. Die mikroskopische Unters. giebt wertvolle Anhaltspunkte zur Beurteilung hefentrüber Biere, wird aber in den meisten Fällen durch die Sporenkultur ergänzt werden müssen. Das Wachstum der Hefezellen auf festen Nährböden und die mikroskopische Unters. desselben können zur Unterscheidung der wilden von der Kulturhefe nicht herangezogen werden; dagegen sind die verschiedenartig gewachsenen Kolonien ein Ausdruck verschiedenartiger Qualität bei der gleichen Kulturhefe. Endlich ist bei der Unterscheidung der wilden Hefe von der Kulturhefe weniger die Zeit der Sporenbildung, als vielmehr das Aussehen der Sporen zu verwenden. Die Grundlagen für eine ziffernmäßige Beurteilung des Trübungsgrades sind zur Zeit noch unzureichend. (Forschungsber. üb. Lebensm. 1. 389—95. 31/8.)

FROMM.

Physiologische Chemie.

E. Stahl, *Transpiration und Assimilation*. Zum Nachweis des Austrittes von Wasserdampf aus transpirierenden Flächen hat MERGET zuerst die Farbenänderung gewisser chemischer Verbb. bei Aufnahme von W. benutzt. Vf. hat diese Methode ebenfalls angewandt, wozu ihm Filtrierpapier diente, das mit 1—5%iger Lösung von Kobaltchlorid durchtränkt war. Wird dieses Papier zwischen zwei Glimmerplättchen der Ober- und Unterseite eines Blattes, das nur auf der Unterseite Spaltöffnungen enthält, angedrückt, so tritt an der Unterseite schon nach wenigen Minuten eine Rotfärbung des Papiers ein, während das Papier an der Oberseite oft mehrere Stunden seine blaue Färbung behält. Welche Blätter, bei denen die Spaltöffnungen geschlossen sind, bewirken auch nach Stunden keine Umfärbung des Kobaltpapiers. Zahlreiche, auf feuchten Standorten wachsende Pflanzen, deren Spaltöffnungen die

Fähigkeit, sich zu schliessen, nicht besitzen, bewirken bis zur vollständigen Verrocknung eine Rötung des Kobaltpapiers. Solche Blätter behalten auch bei weitgehender Verdunstung die Fähigkeit der Assimilation, während Blätter, deren Spaltöffnungen sich bei stärkerem Wasserverluste schliessen, bereits dann, wenn die Erschlaffung äusserlich noch kaum bemerkbar ist, keine Stärke mehr bilden können.

Die Stärkebildung unterblieb auch, wenn die Spaltöffnungen durch Wachs und Kakaobutter verstopft wurden. Wenn aber in solche Blätter kleine Einschnitte gemacht wurden, so trat in deren Umgebung eine intensive Stärkebildung ein. Es ist somit anzunehmen, dass bei der normalen Assimilation der Gasaustausch nicht durch die Cuticula, sondern auch durch die Spaltöffnungen hindurch geht. Anders ist das Verhältnis aber in einer CO₂-reicheren Luft. Bei Blättern, die einer CO₂-enthaltenden Luft einer intensiven Beleuchtung ausgesetzt waren, trat auch in der Umgebung verschlossener Spaltöffnungen intensive Stärkebildung ein, während dieselbe unterblieb, wenn ausser der Unterseite auch die Oberseite der Blätter mit Kakaowachs überzogen war.

Mit Hilfe des Kobaltpapiers liess sich auch nachweisen, dass durch Begiessen der Pflanze mit verd. Kochsalzlg. ein sehr schneller Verschluss der Spaltöffnungen bewirkt wird, der auch in feuchter Luft und intensiver Besonnung erhalten bleibt. Im Einklange hiermit bilden auch derartige Blätter in gewöhnlicher Luft keine Stärke mehr, während in CO₂-reicherer Atmosphäre schwache Stärkebildung eintritt. Eine Untersuchung der normal auf salsreichem Boden wachsenden Pflanzen ergab, dass diese die Fähigkeit, die Spaltöffnungen zu schliessen, wie die Sumpfpflanzen ganz verloren haben. (Botan. Ztg. 1894. 117; Chem.-Ztg. Rep. 18. 214. 1/9.) SACHSSE.

Julius Stoklasa, *Der physiologische Wert der bodenlöslichen Phosphorsäure*. Aus den wasserlöslichen Monophosphaten sowie aus der freien Orthophosphorsäure der Superphosphate entstehen nach dem Vf. durch Einw. von Eisenverbb. das Monodiu. das Ditriferriphosphat, während mit Aluminiumverbb. nur das Monodialuminiumphosphat entsteht. Fe spielt also beim Zurückgehen der Phosphorsäure eine andere Rolle als Al. Vf. hat ferner Düngungsverss. auf Zuckerrüben mit Orthophosphorsäure, Monocalciumphosphat, Monodi- und Ditriferriphosphat und mit Monodialuminiumphosphat im Verein mit einer starken Salpeter- und Kalidüngung angestellt. Bei der Düngung ohne Salpeter und Kali hat Monocalciumphosphat den höchsten Ertrag an Zucker gegeben, Orthophosphorsäure erheblich weniger. Monodiferri- und Monodialuminiumphosphat zeigten sich einander gleichwertig und blieben im Ertrage sehr wenig hinter der Orthophosphorsäure zurück. Am meisten blieb das Ditriferriphosphat zurück. Bei gleichzeitiger Düngung mit Salpeter und Kali war diese Reihenfolge ungefähr dieselbe, doch erwies sich der Salpeter nicht sehr vorteilhaft für die Qualität der Rübe. (Mitteilungen des Ver. zur Förderung des landw. Versuchswesens in Österreich 1894; BIED. 23. 585—86. Sept.) SACHSSE.

Hellriegel, *Nährstoffbedürfnis der Zuckerrübe*. Frühere Verss. des Vfa. hatten ergeben, dass in einem künstlichen Boden (Gemisch von Quarzsand mit Torfmoß) die Zuckerrüben eine normale Entwicklung zeigen, wenn jeder Rübe 2,94 g N als Nitrat, 2,84 g in W. l. Phosphorsäure u. 6,594 g Kali geboten werden. Vf. hat nun drei Versuchareihen ausgeführt, bei denen von dieser Grundlage aus in der ersten der N-Zusatz, in der zweiten die Phosphorsäure, in der dritten das Kali nach und nach bis zur Null vermindert wurde. In den Endgliedern dieser Reihen, bei denen ein Nährstoff ganz weggelassen war, hörte das Wachstum der Rübe schon früh auf. Die Pflanzen blieben in dem Stadium zwergähnlicher Bildungen, starben aber nicht ab, sondern lebten ohne auffällige Krankheitserscheinungen bis zu der im Oktober erfolgten Ernte weiter. In den mittleren Gliedern der Reihe trat ein ähnlicher Stillstand im Wachstum früher oder später ein, aber immer genau entsprechend der

Menge der gegebenen Nährstoffe. Die Normalnährstofflg. von der oben angegebenen Zus. war überreich an Kali u. Phosphorsäure u. relativ arm an Stickstoff. Während nämlich die Menge der beiden ersten Nährstoffe bedeutend herabgesetzt werden konnte, ohne daß eine Ertragsverminderung stattfand, hatte jeder Abzug an N sogleich auch ein Sinken der Ernte zur Folge. Als Minimalbedarf der Zuckerrübe stellte sich heraus 2,9 g N, 1,2 g P_2O_5 , 1,7 g K_2O .

Wird der Rübe der N in der Nahrung allmählich entzogen, so sinkt ihr Gesamtertrag u. die Zahl der von ihr entwickelten Blätter. Das Verhältnis von Blatt- und Rübenenernte bleibt dagegen ungeändert, und der Gehalt der Rübe an Trockensubstanz u. Zucker erfährt sogar eine Steigerung. Entzieht man der Rübe allmählich das Kali, so vermindert sich ihr Gesamtertrag freilich auch, aber minder energisch, und diese Verminderung betrifft in erster Linie den Rübenkörper. Die Zahl der von der Kalimangelrübe angelegten Blätter ist ungefähr der von der Normalrübe angelegten gleich, aber nicht nur Gewicht, sondern ebenso Trockensubstanz u. Zuckergehalt der Rübenkörper sinken auf ein Minimum herab. (Deutsche Zuckerindustrie 1893. 945—55; BRED. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. 23. 600—4. Sept.) SACHSSE.

M. L. Lindet, *Entwicklung und Reifen der Äpfel*. Von Kohlehydraten konnte Vf. in den unreifen Äpfeln viel Stärke nachweisen. Mit fortschreitender Reife vermindert sich dieser Stärkegehalt, während Rohrzucker und Invertzucker zunehmen. Schließlich scheint sich auch der Rohrzucker in Invertzucker zu verwandeln. Die gesamte Menge Glykose nimmt gegen Ende der Reifezeit ab, als ob die Frucht stärker atmete, oder neue Mengen Cellulose entstanden. (Annales agronomiques 20. 5—20; BRED. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. 23. 604—5. Sept.) SACHSSE.

S. Rideal, *Papainverdauung*. Das reine Ferment konnte noch nicht isoliert werden, u. man kann daher den Gehalt der in den im Handel vorkommenden Proben an Papain nicht angeben. Vf. hat nun die günstigsten Bedingungen für die Papainverdauung festzustellen gesucht, zunächst den Einfluss, den die Zeit hat. Hierbei ergab sich, daß von dem zur Verwendung kommenden koagulierten Eiereiweiß in weniger als 1 Stunde 75% in l. Form umgewandelt waren, und daß am Ende einer dreistündigen Verdauung die verdauende Wirkung so gering wird, daß sie für praktische Zwecke als beendet angesehen werden kann. Was die günstigste Temperatur anlangt, so ergab sich, daß die höchste Verdauung erreicht wurde, wenn die Temperatur 40° war. Darüber hinaus erlischt die Wirksamkeit des Papains sehr rasch. Die Menge des Papains braucht 1% der zu verdauenden Eiweißsubstanz nicht zu überschreiten, denn wenn auch ein Mehr die verdauende Wirkung steigert, so ist diese Steigerung doch sehr unbedeutend. Die Verdünnung der Fl., in der die zu verdauende Substanz sich befindet, hat einen hemmenden Einfluss auf die proteolytische Wirkung, und in konzentrierten Legg. geht die Verdauung schneller vor sich, als in verdünnten. In dieser Beziehung ist die Papainverdauung von der Pepsinverdauung verschieden.

Vf. untersuchte ferner den Einfluss, den der Zusatz gewisser Substanzen auf die Papainverdauung hat. Salzsäure wirkt günstig bis zu einer Stärke von 0,5%. Aber auch Na-Carbonat und Dicarbonat sind günstig, so daß Papain sowohl in neutralen, als in alkal. u. sauren Legg. als Ferment wirksam sein kann. (Pharm. J. Transact. 54. 183—85. 1/9.) SACHSSE.

Ferdinand Blumenthal, *Vorkommen und Bildung der Bernsteinsäure*. Durch frühere Unters. ist nachgewiesen, daß die Bernsteinsäure als Stoffwechselprod. von Mikroorganismen auftreten kann, auf der anderen Seite liegen aber auch mancherlei Angaben darüber vor, daß die Bernsteinsäure sich auch in frischen normalen Organen vorfindet. Da die Bernsteinsäure ein Stoffwechselprod. der Fäulnisbakterien ist, so

liegt indes bei diesen Angaben der Verdacht nahe, daß die untersuchten Gewebe nicht in absolut frischem Zustande verarbeitet worden sind. Auf Veranlassung SALKOWSKI's hat nun Vf. die Frage untersucht, ob die Bernsteinsäure ein ausschließliches Stoffwechselprodukt der Mikroorganismen ist, oder ob sie auch den tierischen Zellen als Stoffwechselprod. zukommt. Die beste Methode zur Isolierung der Bernsteinsäure ist in Übereinstimmung mit älteren Angaben die Methode von SALKOWSKI, ihre Überführung in alkoholhaltigen Äther. Zur Reinigung der beim Verdunsten des Ätherauszuges erhaltenen Bernsteinsäure läßt sich allerdings kein generelles Verfahren angeben. Dasselbe hängt ab von den besonderen Umständen. Für Fäulnis-mischungen läßt sich mit Vorteil ein Verf. der fraktionierten Ansäuerung der mit Ä. zu extrahierenden Fl. anwenden.

Die Bernsteinsäure ist ein Produkt der Lebensthätigkeit verschiedener Mikroorganismen und kann durch diese sowohl aus Kohlehydraten, sowie diesen nahe-stehenden Substanzen, als auch aus Eiweiß gebildet werden. Ihre Menge ist in dem letzten Falle von dem Alkaligehalte der Mischung abhängig. Die Organe enthalten im physiologisch frischen Zustande keine Bernsteinsäure. Wo sie sich in diesen findet, ist sie als postmortales Produkt anzusehen. Sie ist also kein Stoffwechselprodukt der animalen Zellen, sondern der Mikroorganismen. Beim Stehen sauer gewordene und Monate lang aufbewahrte Milch enthält Bernsteinsäure. Bei der bakteriologischen Untersuchung derselben findet man unter anderen einen kurze Stäbchen bildenden Bacillus, der auf Gelatine runde, scharf abgegrenzte, verflüssigende Kolonien bildet. Impft man Milch mit einer Kultur dieser Kurzstäbchen, so bildet sich in ihr nach wenigen Tagen Bernsteinsäure. (VIRCHOW's Arch. 137. 539—63. 1/9. Berlin. Chem. Lab. d. pathol. Inst.)

SACHSE.

M. Hahn, *Die Einwirkung verschiedener Säuren bei der Pepsinverdauung*. Die Frage, ob die einzelnen Säuren sich bei der Pepsinverdauung in äquivalenten Mengen vertreten können, bezw. welche Verdauungskraft sie überhaupt entfalten, ist sowohl von praktischem wie theoretischem Interesse und wurde aus diesem Grunde zum Gegenstande der vorliegenden Unters. gemacht. Hierbei wurde die Wirkung der Salpeter-, Schwefel-, Phosphor- und Borsäure, sowie der Oxalsäure, Citronen- und Weinsäure berücksichtigt. Bei allen Vers. wurden Vergleiche angestellt mit einer Verdauungsflüssigkeit, die 0,281% HCl enthält. Die eben genannten anderen Säuren wurden in einer mit dieser äquivalenten Menge angewandt. Als Substrat der Verdauung wurde Eiweiß in verschiedener Form benutzt: 1. Eiweißlösung, hergestellt durch Neutralisation von Eiereiweiß mit verd. HCl, 2. gut gereinigtes feuchtes Fibrin, 3. vollkommen lufttrockenes Fibrin, 4. koagulierte Eialbumin.

Die Resultate zeigen, daß die angewandten Säuren sich thatsächlich nicht in äquivalenten Mengen bei der Pepsinverdauung vertreten können, und daß die HCl in der GleichmäÙigkeit der Verdauungskraft gegenüber den verschiedenen Eiweißkörpern doch den anderen Säuren überlegen ist. Ferner stehen die organ. Säuren, im ganzen genommen, hinter den anorganischen in bezug auf die Verdauungskraft zurück. Nur beim Fibrin lieferten die Weinsäure und Oxalsäure Werte, die eine ziemlich vorgeschrittene Verdauung erkennen ließen.

Unter den anorganischen Säuren steht der HCl am nächsten die Salpetersäure, dann folgt, wenn Eiweißlösung verwendet wird, die Schwefelsäure, schließlich die Phosphorsäure. Diese Reihenfolge gilt aber nur für die Eiweißlg., denn bei Verwendung von feuchtem Fibrin steht die Phosphorsäure an der Spitze. Da gegenüber der Eiweißlösung die Verdauungskraft der Mineralsäuren entsprechend ihrer zunehmenden Basicität sinkt, so lag die Annahme nahe, daß hier Eiweiß, bezw. Pepton mit der zwei-, bezw. dreibasischen Säure Verbb. nach Art der primären und sekundären eingehen. Damit wäre aber die Menge der freien Säure gegenüber einer äquivalenten

HCl-Lsg. herabgesetzt u. eine Herabsetzung des Verdauungsprozesses erklärlich. War diese Annahme richtig, u. waren die Differenzen somit nur durch die verschiedene Basicität der Säuren hervorgebracht, so mußten sie verschwinden, wenn die Schwefelsäure und Phosphorsäure in zweifacher, bezw. dreifacher Konzentration angewandt wurden. Wie aus den Versuchen folgt, nähern sich bei Anwendung der verstärkten Säuren und Eiweißlösung die Werte allerdings bedeutend. Eine kleine Differenz, sowie die Reihenfolge (Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure) bleibt aber doch erhalten.

Eine Erklärung für den Unterschied im Verhalten der organischen und anorganischen Säuren bei dem Verdauungsprozeß ist kaum möglich. Immerhin muß man im Auge behalten, daß es sich bei der Peptonisierung höchstwahrscheinlich um einen Hydratationsvorgang handelt, u. daß dementsprechend eine stärkere Wirkung der Mineralsäuren gegenüber den organischen nur den Erfahrungen entspricht, die bei ähnlichen Prozessen der organischen Chemie gemacht wurden.

Daß die Borsäure gar keine verdauende Wirkung hat, ist erklärlich. Sie giebt mit den meisten Eiweißkörpern unl. Ndd. und übt wie alle Antiseptika vermutlich auch schon in geringer Konzentration einen hemmenden Einfluß auf die Wirksamkeit des Fermentes aus. Als praktisches Ergebnis folgt aus diesen Vers., daß für den Ersatz der HCl in der Magenverdauung am besten die Phosphorsäure geeignet ist. Wenn dieselbe auch bei der Eiweißlösung, die unserer gewöhnlichen Nahrung wohl am wenigsten entspricht, mäßige Resultate giebt, so zeigt sie den festen Eiweißkörpern gegenüber doch eine bemerkenswerte Verdauungskraft. (VIRCHOW's Arch. 137. 597—604. 1/9. Halle. Pathol. Inst.) SACHSSE.

Medizinische Chemie.

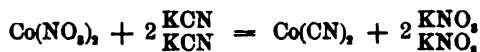
G. F. Henning, *Die chemische Theorie der natürlichen Choleraimmunität*. Nach den Versuchen von KLEMPERER kommt der Nucleinsäure eine wichtige Rolle bei der Choleraimmunität zu. Bei der Obduktion von Choleraleichen beobachtet man regelmäßig einen Verlust von Epithelien der Darmschleimhaut, so daß man das Darmepithel als Schutzwand des Organismus gegen den Choleraerreger anzusehen hat; antitoxische und antibakterielle Wirkungen des Blutes kommen hierbei weniger in Betracht. Die spezielle Einw. des Epithels ist bedingt durch die chemischen Eigenschaften der Zelle. Durch die Einw. der Triacidlsg. hat EHRLICH gezeigt, daß der Kern basische Verbb., das Protoplasma saure Verbb. aufnimmt, woraus LILIENFELD und POSNER dem Protoplasma basische, dem Kern saure Eigenschaften zuschreiben, so daß man sich den ganzen Prozeß als eine Salzbildung vorstellen kann. KLEMPERER fand, daß die Säure des Kernes mit der Nucleinsäure identisch ist. Diese ist, wie die Farbenreaktionen mit Triacidlsg. erkennen ließen, in freiem Zustande im Kern der Darmepithelien vorhanden, trotz der alkal. Reaktion ihrer Sekretionsprodd. Nucleinsäure tötet, wie H. KOSSEL nachwies, Cholera bacillen bereits in einer Verd. von 1:1000. Auf Zusatz von neutral reagierendem Nuclein zum Nährboden konnte von KLEMPERER ein Absterben der Vibrionen nach spätestens 10 Tagen beobachtet werden. Tierversuche zeigten ferner, daß Nuclein ein immunisierendes Vermögen besitzt. Die Autoimmunisierung kann aber nur dann statthaben, wenn die Darmepithelien völlig lebensfrisch ist, u. das Nuclein nicht seine sauren Eigenschaften verloren hat, denn in völlig alkal. Lsg. ist keine Wirkung vorhanden. Das Nuclein wird aber alkal., wenn das Epithel durch irgend welche Einflüsse abzusterben beginnt und sich in nekrobiotischem Zustande befindet. Dann fällt alsbald die Schutzmauer gegen das Cholera gift und es wird durch die Resorption allen Körperteilen zugeführt. (Pharm. Ztg. 39. 544—45. 4/8.) PROSKAUER.

O. Arnaud, *Untersuchungen über die Ätiologie der akuten Dysenterie in den warmen Ländern*. Vf. glaubt, auf Grund der morphologischen und biochemischen Eigenschaften den Bacillus, welchen er fast regelmäßig bei der akuten Dysenterie in den Tropen gefunden hat, mit dem *Bacterium coli commune* identifizieren zu müssen. Der letztere erwirbt sich unter dem Einflusse bisher noch unbekannter Bedingungen eine vegetative Wachstumsenergie, verbunden mit einer Steigerung seiner pathogenen Eigenschaften. Je schwerer die Dysenterie, desto reiner findet sich das *Bact. coli* in dem Darminhalt, und desto größer erscheint seine Virulenz. (Ann. Inst Pasteur 8. 495—501. Tunis.) PROSKAUER.

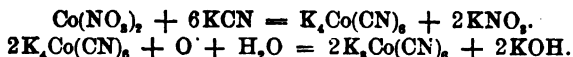
Max Klemptner, *Zur Wirkung des Kupfers auf den tierischen Organismus*. Über die Wirkung des Cu herrschen bisher stark divergierende Anschauungen. Vf. bediente sich zu seinen Verss. des weinsauren Kupferoxydnatrons, einer Lösung, die im Kubikzentimeter 0,0217 g CuO enthielt und Serumweiß nicht fällte. Mit Hämoglobin lieferte die Lag. eine in W. unl. Verb. Rinderblut mit 9,7% Hämoglobin bedarf 0,35% Cu zur Fällung, Schweineblut mit 12,7 % Hämoglobin 0,43% Cu, Taubenblut mit 16—17% Hämoglobin 0,55% Cu; d. h. 1 g Hämoglobin der drei Tierklassen wird von 0,035 g Cu gefällt. Abweichend davon verhalten sich Hundeblood, Katzenblut und Leichenblut. — Die Fällung des Hämoglobins durch Cu lässt sich zur *Bestimmung kleiner Mengen von Hämoglobin* benutzen: 0,1 ccm Blut, in 30 ccm W. gelöst, wird so lange mit sehr verd. titrierter Cu-Lag. versetzt, bis das Filtrat wasserklar ist. Cu-Überschuss wird im Filtrat durch Zusatz von filtrierter schwacher Blutlag. erkannt; denn 0,015 mg CuO liefern noch eine deutliche Fällung. Das *Kupferhämol* ist nach Vf. hämoglobinsaures Cu und verhält sich dem *Zinkhämol* ähnlich, das nach KOBERT ein Zinkparhämoglobin ist. Kupferhämol enthält 2% Cu; es ist unl. in stark verd. A. und neutralen Alkalisalzlsg., l. in stark verd. organ. und anorgan. Säuren, die aber allmählich zers. wirken. Organische und anorganische Basen verwandeln Kupferhämol in eine rote Lag., die das Oxyhämoglobinspektrum zeigt; in KCN und NH₄SH gelöst, giebt es das Hämochromogenspektrum und in H₂SO₄ gel. das Hämatoporphyrinspektrum. Durch mit Terpentinöl geschütteltes W. wird es mit prachtvoll roter Farbe gel.

Weinsaures Kupferoxydnatron liefert folgende Vergiftungserscheinungen: Abmagerung sowohl bei subakut als auch bei chronisch vergifteten Tieren; einige Zeit vor dem Tode Diarrhöe, Erbrechen häufig bei per os chronisch vergifteten Tieren; Verlangsamung des Pulses und oberflächliches Atmen. Bei subkutaner Injektion in die Rückenhaut und bei weinsaurem Cu und Kupferhämol per os trat Schwäche und Steifigkeit der hinteren Extremitäten ein. In einzelnen Fällen fand sich Blut und Eiweiß im Harn. Cu war im Bluteserum nicht nachzuweisen, sondern nur in den Blutkörperchen. Ausgeschieden wird Cu durch den Magendarmtraktus, die Niere, Galle, Pankreas und Speicheldrüsen und abgelagert in der Leber und Milz. (Pharm. Z. f. Rußland 33. 485—7. Diss. Jurjew 1894.) HEFELMANN.

J. Antal, *Kobaltnitrat, ein Antidot gegen Cyan*. Mechanische Antidota zur Fortschaffung des Giftes (Brechmittel, Magenapfungen) sind zu verwerfen, weil das Verf. so viel Zeit beansprucht, die unter allen Umständen genügt, daß eine tödlich wirkende Menge HCN ins Blut aufgenommen wird. Auch das von PREYEN vorgeschlagene Atropin und das von SCHMITT und LABOQUA empfohlene FeSO₄ erwiesen sich als unwirksam. Als echtes Cyanantidot kann auch das von J. KÓSSA empfohlene KMnO₄ nicht gelten, da es nur die im Magen befindliche HCN, nicht aber zugleich auch die ins Blut übernommene HCN zers. Kobaltonitrat dagegen vernichtet auch das in den Blutkreislauf gelangte CN.



mit weiterem KCN behandelt, geht der Nd. von Kobaltocyanid in das II. Kobaltcyanalkalium über, das nach längerem Stehen durch oxydierende Einw. der Luft in Kobalticyanalkalium verwandelt wird.



Nach Vf. kommen diese Rkk. auch im Magen zu stande; die entstehenden Verbb. sind ungiftig. Auch im Blute treten die Rkk. ein. Vf. teilt 40 Verss. mit Kaninchen und Hunden mit; zu jedem Versuch wurden wenigstens zwei Tiere verwendet, von denen das eine zur Kontrolle diente. Während alle Kontrolltiere starben, blieben die mit Kobaltonitrat behandelten am Leben. Intoxikationserscheinungen blieben auch dann aus, wenn er per os vergiftete Tiere subkutan behandelte oder aber subkutan das Gift injizierte und gleich darauf an einer anderen Stelle das Antidot injizierte.

Kobaltsalze wirken nur in konz. Lsg. giftig auf den tierischen Organismus ein. 1 g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ in 5%ig. Lsg. tötete ein Kaninchen nach 24 Stunden, während dieselbe Dosis in 1%ig. Lsg. ohne nachteilige Einw. blieb. Als besonders günstige Eigenschaften der Co-Salze hebt Vf. noch hervor, daß dieselben vom Organismus ebenso schnell aufgenommen wie ausgeschieden werden. $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ war schon nach 2 Stdn. im Harn nachzuweisen. Bei Cyanvergiftungen an Menschen injiziert man am besten 20–30 ccm 0,5%ige $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ -Lsg. subkutan, um die im Blute zirkulierende HCN zu vernichten, und wendet dann noch einige Trinkgläser voll derselben Lsg. innerlich an, um die noch im Magen befindliche HCN abzustumpfen. (Pharm. Z. f. Rußland 33. 518–20. [2/6.* Ges. ungar. Ärzte.])

HEPFELMANN.

Hans Meyer, Tannigen oder Acetyl-tannin, ein neues Adstringens für den Darm.

Die für die Behandlung der Darmkrankheiten verfügbaren Adstringenzen leiden zum Teil an dem Nachteil, daß sie die Mund- und Magenschleimhaut nicht unbeeinflusst lassen; hierher gehören die adstringierenden Metallsalze. Dieselben werden ferner im Dünndarm durch die alkal. Sekrete, hinter der Ileocoecalclappe auch durch H_2S u. dergl. in unwirksame Verbb. übergeführt, so daß nur bei bedenklich großen Dosen der Zweck erreichbar ist. Die Gerbsäure andererseits wird ziemlich rasch resorbiert oder zersetzt, wie dies aus den Verss. von MÖRNER hervorgeht, der selbst nach Aufnahme von 8 g Tannin in den Fäces keine Gerbsäure- oder Gallussäurereaktion erhalten, im Darm aber nur etwa ein Dezigramm Gallussäure auffinden konnte.

Aus diesem Grunde versuchte es Vf. mit ätherartigen Verbb. des Tannins, die im Magen ungel. u. erst im Darm allmählich zur Wirkung gelangen sollten. Verss., die Gerbsäure durch die COOH -Gruppe mit Glycerin oder Phenol zu vereinigen, führten vorläufig nicht zum erhofften Resultat; dagegen gelang es, einen Essigsäureester des Tannins zu gewinnen. Das von SCHIFF (72. 102) beschriebene Pentacetyl-tannin war unwirksam. Durch Abänderung des Verfahrens von SCHIFF gelangt man zu einem *Diacetyl-derivat des Tannins*, dem Tannigen, ein gelblichgraues, geruch- u. geschmackloses, kaum hygroskopisches Pulver, das sich ohne Zers. bis 180°C . erhitzen läßt, erst bei $187\text{--}190^\circ$ unter Bräunung schmilzt und unter W. bei 50° zu einer fadenziehenden M. erweicht. In sd. W. ist es wl., ebenso in Ä., ll. in k. A. und verd. Legg. von Natriumphosphat, Soda, Borax. Die letzteren alkal. Legg. verseifen die Verb. bei anhaltendem Kochen; Eisenoxydsalze geben die bekannte Farbenreaktion. Die schwach alk. reagierende Lsg. des Tannigens in Natriumphosphat fällt Leim und Eiweiß, schmeckt zusammenziehend und hemmt die Drüsensekretion auf der Froshhaut. Borax hebt die Wirkungen auf und l. die Ndd. Bei der Anwendung des Tannigens erstreckt sich dessen Wirkung bis in den Dickdarm hinein, wobei das Lösen u. Wirksamwerden allmählich vor sich geht u. Ätzungen der Schleim-

haut nicht zu befürchten sind. Im Harn tritt erst nach etwas größeren Dosen eine eisenbläuernde Substanz (Gallussäure) auf. (Dtsch. med. Wchschr. 1894. Nr. 31; Apoth.-Ztg. 9. 616—17. 8/8.)

PROSKAUER.

Giusto Pasqualis, *Therapeutische Anwendung der Glycerinphosphorsäure*. PORTES u. PRUNIER haben (94. I. 1065) eine Darstellungsweise des Calciumglycerinphosphats angegeben und gleichzeitig die Anwendung dieses Salzes in der Therapie empfohlen. Vf. reklamiert dagegen die Priorität sowohl für die Idee der Anwendung der Glycerinphosphorsäure als für die Darstellung jenes Salzes. (Annali Chim. Farm. 20. 94 bis 96. August.)

SACHSSE.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Severin Jolin, *Einige Untersuchungen über die Leistungsfähigkeit der Kieselguhrfilter (System Nordmeyer-Berkefeld)*. Nach 140 Vers., welche Vf. anstellte, hatten die BERKEFELD'schen Kieselguhrfilter zu Anfang eine verhältnismäßig bedeutende Filtrationsgeschwindigkeit, welche jedoch recht schnell abnahm, falls das Filter nicht immer wieder von Zeit zu Zeit, hauptsächlich durch Abbürsten, gereinigt wurde. Die Wirkung des Filters ist eine rein mechanische; irgend ein Zurückhalten der im W. gelösten organischen Stoffe, welches durch einen geringeren Chamäleonverbrauch seitens des Filtrates nachweisbar wäre, findet nicht statt. Der Hauptwert des Filters besteht darin, daß es Bakterien zurückhält; aber es besitzt diese Fähigkeit nur eine mehr oder minder kurze Zeit, nachdem es durch nachhaltiges Kochen sterilisiert worden ist. (Die Reinigung der Oberfläche mittels Bürstens ist in dieser Hinsicht völlig belanglos.) Die Zeitdauer, innerhalb welcher das Filter bakterienzurückhaltend wirkt, richtet sich nach der Unreinheit des zu filtrierenden W.; ist diese sehr erheblich, so wirkt das Filter nur ein paar Tage. Es kommt jedoch zuweilen vor, daß es schon zu Anfang das Durchdringen der Bakterien nicht zu verhindern vermag, weshalb man jedes einzelne Filter einer bakteriolog. Unters. erst vor seiner Anwendung unterwerfen muß, wenn man seiner Wirksamkeit sicher sein will. Die Wandungen können bei der schwierigen Verarbeitung des Materials Sprünge bekommen haben oder an und für sich so porös sein, daß die Bakterien hindurchdringen. Derartige Fehler können auch bei der Reinigung, ganz besonders bei unvorsichtiger Sterilisierung (Kochen) des Filters entstehen, um so mehr, als letzteres recht oft wiederholt werden muß, sobald man es mit schlechtem W. zu thun hat.

Ein infiziertes Kieselguhrfilter verschlechtert das damit filtrierte W. noch, denn es vermehrt den Bakteriengehalt desselben, ohne die Menge der gelösten organischen Stoffe in irgend welchem Maße zu vermindern. Unter der Voraussetzung, daß das Kieselguhrfilter von Anfang tadellos arbeitet, und daß dasselbe fleißig u. vorsichtig gereinigt und sterilisiert wird, nur dann vermag es eine ausreichende Menge W. zu liefern, welches in den meisten Fällen bakterienfrei ist. Die Resultate stimmen also mit denen überein, welche von anderer Seite (KIRCHNER, 93. II. 86. 825) erhalten worden sind; das Kieselguhrfilter besitzt ungefähr die gleichen Vorteile u. Nachteile, wie das CHAMBERLAND'sche Filter, nur daß es letzteres an Filtrationsfähigkeit erheblich übertrifft. (Z. Hyg. 17. 517—34. Stockholm.)

PROSKAUER.

G. Oppermann, *Ein neues Verfahren zur Reinigung und „Sterilisierung des Trinkwassers“*. Dieses dem Vf. patentierte Verf. beruht darauf, durch Einw. eines elektrischen Stromes Ozon und Wasserstoffsuperoxyd in statu nascenti auf die im W. vorhandenen organisierten und organischen Stoffe einwirken zu lassen. Vf. hält die bisherigen Vers., welche von Anderen angestellt worden sind, nicht für maßgebend; die betreffenden Herren sollen sich nach seiner Meinung nicht klar über

die Einzelheiten des Vorganges gewesen sein! Als Elektroden wurde nämlich bisher nur Kohle verwendet, wobei sich ozonfreies Knallgas bildete. Dieses ist aber nicht der Fall, wenn Platinelektroden benutzt werden, die das entstehende Ozon nicht aufbrauchen. Um das den Geschmack verschlechternde Ozon wieder aus dem W. zu entfernen, muß man dasselbe oftmals mit Tierkohle behandeln. Vf. zieht aber zu diesem letzteren Zwecke vor, vermittels Aluminiumelektroden durch das Wasser elektrische Ströme zu leiten. Hierdurch wird die völlige und schnelle Eliminierung der beiden Stoffe bewirkt, ohne daß im Wasser fremde Stoffe gelöst verbleiben; zugleich findet eine Klärung des W. statt. Der entstehende Niederschlag kann getrocknet und gegläht werden, um als reine Thonerde verwertet zu werden. Im Kleinen genügt es, zur Ozonisierung platinirte Silberdrahtelektroden zu verwenden, die man spiralförmig einrollt; der Strom muß starke Spannung besitzen, die Drahtspiralen horizontal gelegt werden und das Gefäß einen hohen eisernen Cylinder besitzen. Dagegen sollen die Al-Elektroden vertikal eintauchen, damit der Nd. sich schnell absetzen kann, u. zudem eine große Oberfläche besitzen. Der Strom soll auf 25 Volt. Spannung 2—3 Ampere haben, doch kann man auch stärkere Spannungen verwenden. Die zur Ausführung benutzten Apparate sind mit Filtriervorrichtung und Zapfhahn versehen, die vom Vf. näher beschrieben werden. Auch eine „Theorie des Prozesses“ liefert der Vf., der bisher mit seinen Wasserreinigungsverfahren stets Fiasko gemacht hat. (Über die Verwendung elektrischer, ozonisierend wirkender Ströme ist bereits von anderer Seite aufmerksam gemacht worden, ohne daß hierbei Resultate erzielt worden sind [OHLMÜLLER, 92. I. 860, SONNTAG, 90. I. 686, FERMI, 91. II. 824]. Eine Abscheidung der suspendierten Stoffe wird durch kolloidales Thonerdehydrat übrigens bewirkt. D. Ref.) (Apoth.-Ztg. 9. 630—31. 15/8. Ostorf bei Schwerin in Mecklenburg.)
PROSKAUER.

H. Wefers Bettink, *Zwei Verfälschungen von Handelswaren*. Grüne Seife fand Vf. sehr häufig mit Kartoffelmehl verfälscht, was sich auf mikroskopischem Wege leicht erkennen ließ. Durch Jodjodkaliumlag. läßt sich bei alkalischer Rk. der Seife das Stärkemehl direkt nicht nachweisen, wohl aber, wenn man die grüne Seife mit der 10—15-fachen Menge Spiritus vermischt, den Nd. auf dem Filter mit Spiritus nachwäscht und mit W. übergießt. Die durch das Alkali größtentheils l. gewordene Stärke wird vom Wasser aufgenommen und reagiert nun leicht mit Jod. Als Verfälschung ist ferner zu betrachten das Bleichen von geschälter Gerste mit SO_2 . Abgesehen davon, daß einer minderwertigen Ware ein verführerisches Aussehen gegeben wird, werden die Körner auch größer und schwerer dadurch. Der Nachweis der durch diese betrügerische Manipulation gebildeten H_2SO_4 geschieht, indem man die Gerste mit $\frac{1}{2}\%$ iger HNO_3 im Dialysator übergießt u. das Exalysat mit BaCl_2 prüft. (Nederl. Tijdschr. Pharm. 6. 229—31. August. Utrecht.)
MUHLERT.

Pharmazeutische Chemie.

Sig. Kraus, *Liquor Aluminiumi acetici ad usum externum*. Die alte Vorschrift zur Darstellung des Liquor Burowi, die übrigens in der Pharmakopöe gar nicht aufgeführt wird, ergibt ein nur zu äußerlichem Gebrauche verwendbares Präparat und ist irrationell, wie Vf. beweist. Aber auch die Vorschrift der Ph. Austr. VII. ist mangelhaft, da sie ein KHSO_4 -haltiges Prod. herbeiführt. Für die Darst. des Alum. acet. solut. der Ph. Austr. schlägt Vf. folgende Formel vor: 160,0 Plumb. acet., 200,0 Alum. crud., 1000,0 Aq. dest. Eine schwächere Lag. wurde wie folgt erzielt: 27,0 Plumb. acet., 34,0 Alum. crud., 500,0 Aq. dest. (Das DAB. vermeidet Pb-Salze bei der Darstellung des Liquor Alum. acet. D. Ref.) (Pharm. Post 27. 377 bis 380. Krakau.)
HEFFELMANN.

B.H. Paul u. A.J. Cownley, *Chemie der Ipecacuanha*. Kürzlich zeigten Vf. (Pharm. J. Transact. 53. 61), daß entgegen der allgemeinen Annahme das als Emetin bekannte Alkaloid der Ipecacuanha kein einheitlicher Körper ist, sondern ein Gemisch von zwei oder mehr Alkaloiden darstellt, u. daß eine Wertbestimmung der Ipecacuanha erst durchführbar erscheint, wenn man die verschiedenen Alkaloide genau kennen gelernt haben wird. Schon GLÉNARD, sowie LEFORT und WURTZ sprachen sich dafür im allgemeinen aus, daß die Ipecacuanha mehr als ein Alkaloid führe, ohne jedoch den strikten Beweis für die Richtigkeit ihrer Annahme zu erbringen. Vf. zeigten, daß sowohl Ipecacuanha aus Brasilien, wie auch aus Neu-Granada wenigstens zwei bestimmte Basen enthalte. Die eine derselben ist l. in Ätzalkali u. kann durch Ansäthern in Krystallen erhalten werden. Die andere Base ist unl. in Ätzalkali u. scheint amorph zu sein. Während die kryst. Base amorphe Salze liefert, ergibt die amorphe Base kryst. Halogensalze und kryst. Nitrat. Die in Ätzalkali unl. Base nennen Vf. *Emetin*, die in Ätzalkali l. Base *Cephaelin*. Beide Basen finden sich sowohl in Brasil-Ipecacuanha wie in der Carthagena-Ipecacuanha. In letzterer Droge wiegt Cephaelin scheinbar vor. Sieht man das Emetin als den wirksamen Bestandteil der Droge an, so erscheint die Neu-Granada-Ipecacuanha als von geringem medizinischen Werte.

Zur Verarbeitung der Brasil-Droge wurde dieselbe mit A. extrahiert, das Extrakt mit Bleiessig gefällt, das Filtrat vom Pb-Nd. eingetrocknet und der Rückstand mit schwacher Säure aufgenommen; die klare Lsg. wurde mit Äther versetzt, mit NH_3 ammoniakal. gemacht und geschüttelt. Die äther. Lsg. der Alkaloide wurde mit verd. H_2SO_4 geschüttelt, die saure Lsg. mit Na_2CO_3 gefällt und der Nd. getrocknet und gewogen (1,34% Ausbeute). Der Nd. enthielt noch in Ätzalkali l. Alkaloid, zu dessen Entfernung die schwefelsaure Lsg. des Rückstandes mit NaOH bei Ggw. von Ä. geschüttelt wurde. Die unl. Base wurde in das Hydrochlorid übergeführt und schließlich mit NH_3 ausgefällt. Aus der alkal. Lsg. der lösl. Base wurden 0,6% Alkaloid gewonnen.

Emetin, farblos, amorph, F. 68°, stark alkal. gegen Lackmus; neutralisiert Säuren vollständig, wird am Licht gelb. Leicht l. in A., Ä. Chlf. und Bzn., swl. in h. PAe. und in W. Die Lsgg. hinterlassen beim Verdampfen einen durchsichtigen Firnis. Sulfat, Acetat, Oxalat: ll. in W. und A.; amorph; Hydrochlorid radial gelagerte Blättchen. Bromid und Jodid: Nadeln. Nitrat swl. in Wasser, kryst.; PtCl_4 -Verb. amorph. Formel: $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{NO}_6$ (Molekulargewicht 248). GLÉNARD's Angaben bestätigt.

Cephaelin, farblos, wird am Licht gelb, swl. in Ä. und in k. PAe., l. in h. PAe. Kann aus konz. äther. Lsg. bei Ggw. von W. in feinen Krystallen erhalten werden, F. 96–98°. Mit NH_3 gefällt, F. 102°. Verliert bei 100° 4,78% W.

Salze amorph. Formel: $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{NO}_6$ (Mol.-Gew. 234).

Emetin und Cephaelin wirken beide als Emetika. (Pharm. J. Transact. 54. 111 bis 115.)

HEFELMANN.

Mineralogische und geologische Chemie.

R. Helmhacker, *Vorkommen von Schwefel in Rußland*. Schwefel findet sich in Bänken im mergeligen Kalk der Permformation von Sjukjejevo an der Wolga im Gubernium Kasan, in tertiärem Mergel in Čarkovo in Polen, in Čirkat und anderen Orten im Kaukasus und in zahlreichen, offenbar aus Schlammvulkanen entstandenen Hügeln im transkaspischen Lande. Wiewohl die Lagerstätten zum Teil sehr reich sind und günstige Abbaubedingungen bieten, ist doch die Schwefelgewinnung in

Rußland sehr gering, so daß die jährliche Schwefeleinfuhr nach Rußland einen Wert von einer Million Goldrubel besitzt. (Berg.-Hüttenm.-Ztg. 53. 289—90. 24/8. Prag.)

BODLÄNDER.

Paul Jannasch und James Locke, *Analyse eines Apatits aus großblättrigem Graphit von Ceylon*. Der Apatit war in dem Graphit als ellipsoidischer, etwa wallnussgroßer, ölgrüner Einschluss vorhanden. Alle nichtflüchtigen Bestandteile des Mineralen incl. der Phosphorsäure wurden in einer einzigen Portion bestimmt. Auf den ausführlich beschriebenen Gang der Analyse kann hier nicht eingegangen werden. Das W. wurde nach der Bleioxydmethode (94. I. 839) unter Zusatz von Kaliumdichromat direkt gewogen u. das Fluor durch Austreibung mit konz. Schwefelsäure in einem nur aus Platinteilen bestehenden Apparat, Auffangen in reiner Natronlauge und Fällung als Calciumfluorid bestimmt. Aus der Analyse ergibt sich die jetzt allgemein angenommene Formel $\text{Ca}_5\text{P}_3(\text{F}.\text{Cl}.\text{OH})\text{O}_{11}$. (Z. anorg. Ch. 7. 154 bis 157. 6/9. [23/7.] Heidelberg. Univ.-Lab.)

MEYER.

B. Helmhacker, *Der Goldvorrat Rußlands*. Der Vf. macht statistische Mitteilungen, die ausschließlicly volkswirtschaftliches Interesse besitzen. (Berg.-Hüttenm.-Ztg. 53. 290—91. 24/8. Prag.)

BODLÄNDER.

J. W. Thomas, *Über die Chemie der Kohlebildung*. Der Vf. teilt Analysen verschiedener englischer Kohlen aus dem Carbon und Tertiär mit. Ein Zusammenhang der physikalischen und chemischen Eigenschaften der Kohlen mit dem Alter ist nur in groben Zügen zu erkennen. Wesentlichen Einfluß auf die Beschaffenheit der Kohlen scheint die Vegetation, aus der die Kohlen entstanden sind, und die Art der Zers. an der Oberfläche während der Ablagerung zu haben. Namentlich ist die harzige Substanz, die von zahlreichen Pflanzen, namentlich Koniferen, ausgeschieden wird, von erheblichem Einfluß, da sie am längsten erhalten bleibt, während die Holzsubstanz schnell der Verwitterung unterliegt. Bei der Bildung der bituminösen Schiefer war die Vegetation sehr reichlich, aber die Holzsubstanz wurde fast vollständig zersetzt. Die Cannelkohle ging hervor aus Pflanzen, die viel Harz abschieden, unter denen nicht viel Dikotyledonen enthalten waren, oder, wenn solche vorhanden waren, unter schneller Zers. von deren Holzsubstanz. Eine mächtige Vegetation von harzabsondernden Pflanzen und von Dikotyledonen ohne lebhafte Zers. an der Oberfläche gab wahrscheinlich neben der Einw. von Hitze und Druck Veranlassung zur Entstehung der halb bituminösen Kohlen und der Anthracite. (British Association [Section B.] Oxford Meeting; Chem. News 70. 91—93. 24/8.)

BODLÄNDER.

T. E. Thorpe, *Die Mineralwässer von Cheltenham*. (J. Chem. Soc. London 65. 772—82. — C. 94. II. 447.)

ARENDT.

Analytische Chemie.

Edward Russel Budden und Herbert Hardy, *Vorläufige Mitteilungen über die kolorimetrische Bestimmung kleinster Mengen von Blei, Kupfer, Zinn und Eisen*. Die Vers. bezweckten, kleinste Mengen von Metallen in Wässern, Mineralwässern, flüssigen konservierten Nahrungsmitteln schnell zu bestimmen. Zum kolorimetrischen Vergleiche dienten Normallsgg. der betreffenden Metalle, bezw. von Gemischen derselben, in derselben Oxydationsstufe. Die kolorimetrischen Untersuchungen wurden in NESSLER'schen Cylindern zur Bestimmung des NH_3 ausgeführt. Als Hauptreagens wurde gesättigtes H_2S -Wasser, frisch bereitet, angewendet. Bei Lsgg. eines Metalls wurden durch kolorimetrischen Vergleich mit der typischen Lsg. (enthaltend 0,1 mg Metall) im allgemeinen zutreffende Resultate erzielt; Schwierigkeiten traten erst bei

Gemischen auf. Um in Legg., die Cu u. zugleich Pb enthalten, letzteres annähernd zu bestimmen, wurde Cu durch Zusatz von KCN unschädlich gemacht, u. dann Pb kolorimetrisch geschätzt. Ist aber zugleich Fe zugegen, so entsteht ein Nd. von Berlinerblau. In solchem Falle ist es nötig, Fe volumetrisch nach einer der bekannten Methoden zu bestimmen. Um die störende Einw. des Sn zu eliminieren, setzt man H_2O_2 zu, dann sofort H_2S und beobachtet sogleich. Wartet man eine Minute, so wirkt Sn bereits störend, und nach 5 Minuten tritt bereits Opaleszenz auf. CO_2 beeinflusst die prompte Wirkung der Reagenzien ebenfalls, zumal die Fe-Rk. Cu wird durch freie CO_2 nicht verdeckt, aber die Sulfidniederschläge fallen leicht zu Boden und liefern keine charakteristische Färbung der Fll. mehr. Auch Glycerin verhindert die Färbung durch Sulfide. Aus allem geht hervor, daß das kolorimetrische Verfahren nur mit äußerster Vorsicht anzuwenden ist und nur unter bestimmten, stets gleichbleibenden Bedingungen annähernd gute Resultate liefert. (Analyst 19. 169—75.)

HEFELMANN.

F. A. Gooch und J. Howland, Jodometrische Bestimmung der Tellursäure. Tellursäure wird durch Jodkalium in saurer Lösung energisch reduziert; die titrimetrische Bestimmung des abgeschiedenen Jods zeigt, daß die Reduktion in jedem Falle weiter geht, als bis zur tellurigen Säure, so daß eine maßanalytische Bestimmung der Tellursäure auf diesem Wege unmöglich ist. Dagegen führte die Anwendung von Bromkalium zum Ziele. Die Verss. wurden in der Weise ausgeführt, daß die Tellursäure in einer VOLT'schen Gaswaschflasche mit angeschmolzenem, innerem Rohr u. eingeschlipfem Ableitungsrohr, welches direkt an das innere Rohr einer DRECHSEL'schen Waschflasche angeschmolzen war, mit 3 g KBr und Schwefelsäure (1 : 1) im Kohlensäurestrom gekocht wurden. Das Brom wurde teils in der Waschflasche, teils in einem sich an dieselbe anschließenden WILL-VARRENTTRAPP'schen Absorptionsapparat in Jodkaliumslg. absorbiert, und das abgeschiedene Jod mit Natriumthiosulfat gemessen. Die Versuchsergebnisse stimmen gut mit einander überein und bestätigen das Atomgewicht 127 für Tellur.

Die für diese Verss. erforderliche reine Tellursäure wurde aus krystallisiertem Tellur durch Überführung desselben in tellurige Säure und Oxydation der letzteren mit Kaliumpermanganat dargestellt. Das Molekulargewicht der verwandten Proben von TeO_2 wurde nach BRAUNER's Methode durch Oxydation mit Normalpermanganat in alkal. oder in schwach saurer Lösung bestimmt und zu 158,89—159,03 gefunden (Mittel aus je sechs Bestimmungen), woraus sich das Atomgewicht 127 für Te ($O = 16$) ergibt. (Z. anorg. Ch. 7. 132—36. 6/9. [6/7.] New-Haven. Conn. Kent. Chem. Lab. of Yale Coll.)

MEYER.

F. A. Gooch und J. K. Phelps, Über die Reduktion der Arsensäure durch Einwirkung von Salzsäure und Bromkalium. Arsensäure läßt sich wie mit Jodkalium, so auch mit Bromkalium und Salzsäure reduzieren. Man destilliert zu diesem Zweck die Arsensäure mit 3 g KBr in 5 ccm W. und 5 ccm Salzsäure (1,20) in dem bekannten MOHR'schen Destillationsapparat. Aus dem Destillat fällt H_2S das Arsen nur langsam; durch Zusatz von etwas salzsaurer Zinnchlorürlsg. erzielt man indessen die sofortige Fällung von As_2S_3 . Antimonsäure wird unter den gleichen Bedingungen ebenfalls reduziert, jedoch werden die geringen Mengen Antimon und event. Zinn, welche mit in das Destillat übergehen, und ebensowenig das Zinn, welches zur Vollendung der Reduktion der Arsensäure in die Vorlage gegeben wurde, unter den eingehaltenen Bedingungen durch H_2S gefällt. Wie aus den mitgeteilten Versuchen hervorgeht, kann mittels der Destillationsmethode Antimon noch in Mengen von 0,0001 g neben Arsen und ebenso kleine Menge Arsen neben Antimon und Zinn nachgewiesen werden. Die Dest. größerer Mengen von Arsen geht bei Anwendung von Bromkalium bedeutend schneller vor sich, als mit Jodkalium, wahrscheinlich

aus dem Grunde, weil sich in letzterem Falle schwer zersetzliche Ndd. von Arsenjodid bilden. (Z. anorg. Ch. 7. 123—26. 6/9. [6/7.] Kent. Chem. Lab. of Yale Coll. New-Haven. Conn.) MEYER.

F. A. Gooch und H. P. Moseley, *Nachweis und annähernde Bestimmung geringer Mengen von Arsen im Kupfer*. Da durch die Anwesenheit von Kupfer im MARSH'schen Apparat gleichzeitig vorhandenes Arsen zurückgehalten wird, so muß letzteres zunächst vollständig vom Kupfer getrennt werden, was am besten durch Destillation mit Bromkalium und Salzsäure (s. vorstehendes Referat) geschieht. Zu diesem Zweck wird das Metall in Salpetersäure gelöst, die Lsg. mit Schwefelsäure eingedampft und der Rückstand in den Destillationskolben gebracht und mit 5 ccm HCl (1,20) und 1 g KBr in verd. Salzsäure überdestilliert. Die Destillation wird mit erneutem Zusatz von Bromkalium wiederholt. Ehe das Dest. in den MARSH'schen Apparat gebracht wird, muß das freie Brom durch etwas Zinnchlorür reduziert werden. Letzteres beschleunigt zugleich die Abscheidung des Arsenspiegels ganz wesentlich. Zur Darst. des Spiegels wurde der von SANGER (92. I. 335) angegebene Apparat mit einigen geringen Modifikationen benutzt und der Spiegel mit sorgfältig unter denselben Bedingungen dargestellten Normalspiegeln verglichen. Auf diese Weise kann man noch weniger als 0,05 mg Arsen mit ziemlicher Genauigkeit abschätzen. (Z. anorg. Ch. 7. 127—31. 6/9. [6/7.] New-Haven. Conn. Kent. Chem. Lab. of Yale Coll.) MEYER.

Carl Kippenberger, *Kritische Studien der Methoden der Kohlensäurebestimmung in Trink- und Mineralwässern mit besonderer Berücksichtigung der Trennung der freien und halbgebundenen von der zu Monocarbonaten gebundenen Kohlensäure nebst Beiträgen zur Kenntnis der Bildung kohlensaurer Salze in den Wässern*. (Forts. von S. 495.) Vf. fährt in der kritischen Besprechung der Methoden von PETTENKOFER, WOLFFHÜGEL und TRILLICH fort und kritisiert in der Folge die Methoden von CHEVALET, M. A. BARTHÉLEMY, CHR. LORY, E. NICHOLSON, TH. SALZER, LEO VIGNON, M. H. BRETET, P. SOLTSEN, F. SCHULZE, O. VIBRANS, P. WAGNER und HOUZEAU. Bei der Bestimmung der freien Kohlensäure in Trink- u. Mineralwässern durch Anwendung von Kalilauge oder Kaliumcarbonatlg. werden bei Benutzung von Phenolphthalein oder Tropaeolin 000 als Indikatoren die genauesten Resultate erzielt. (Forts. folgt.) (Forschungsberichte üb. Lebensm. 1. 374—89. 31/8. München. Pharm. Inst. u. Lab. f. angew. Chemie.) FROMM.

G. Denigès, *Schneller Nachweis des Zinns*. 1. In einer komplexen Salzmischung. Als Reagens dient Molybdänschwefelsäure (10 g $\text{NH}_4\text{Molybdät}$, 100 g W. und 100 g H_2SO_4). Reduzierende Agenzien liefern mit dem Reagens Molybdänblau. Unter den organischen Substanzen reduzieren in der Kälte nur die Hydrazine sofort, besonders das Phenylhydrazin. Weinsäure, Äpfelsäure, Citronensäure u. a. färben erst nach langer Zeit blau, in der Hitze dagegen sehr schnell. Phenole, zumal Resorcin, und unter Alkaloiden das Morphin, wirken schneller als organische Säuren. Oxalsäure und Aldehyde sind ohne Einwirkung auf das Reagens. Von anorganischen Verbb. reduzieren die unterphosphorigen Säuren in der Kälte nur langsam, schnell dagegen in der Wärme; allein die Hydrosulfite, Ferro-, Cupro- und Stannosalze wirken bei Zimmertemperatur stark reduzierend auf Mo-Reagens. Die Hydrosulfite sind jedoch bei Ggw. von Säuren unhaltbar, und die Cuprosalze unl. in W. Hat die mit ein paar Tropfen konz. H_2SO_4 angesäuerte, gekochte und filtrierte Salzlg. auf Zusatz von Molybdänschwefelsäure sofort eine Blaufärbung erzeugt, so ist bei Abwesenheit von Ferrosalz auf Stannosalz zu schließen. Sicher weist man Sn nach, wenn man die Salzgemischlg. in Pt-Schale mit einem Tropfen H_2SO_4 ansäuert, ein Zn-Stäbchen zufügt, nach Erscheinen eines Fleckes auf Pt die Lsg. abspült, den Fleck in HCl l. und dann zur Lsg. Mo-Reagens hinzufügt; CuCl bleibt

ungelöst zurück. — 2. In einer Legierung. Vf. verwendet die Amethystinreaktion. Behandelt man Brucin mit HNO_3 , so entsteht eine rote Fl., die in der Hitze gelb wird und ein Nitroderivat, Cacothelin, liefert. Auf Zusatz von Reduktionsmitteln, z. B. von Stannosalz, wird die Lösung rotviolett unter Bildung von Amethystin. Darstellung: 0,5 g Brucin werden k. in 5 ccm HNO_3 gel., die rote Fl. wird mit 250 ccm W. verd. und 10–15 Minuten lang gekocht. Darauf läßt man erkalten u. füllt mit W. bis zu 250 ccm auf. — Zum Nachweis des Sn in Legierungen erhitzt man ein Körnchen mit 10 Tropfen HCl , verdampft bei mäßiger Temperatur zur Trockne und fügt 1 ccm h. Cacothelinlag. hinzu. Rotviolettfröbung zeigt Sn an. — 3. In Metazinsäure. Man erhitzt eine kleine Menge des Pulvers mit 1 ccm W. und $\frac{1}{4}$ ccm HCl und fügt ein Zn-Stäbchen hinzu. Bei Ggw. von Sn scheidet sich dieses als Schwamm an dem Zn ab. Man l. den Schwamm in HCl und prüft mit Mo-Reagens oder Cacothelinlag. (Bull. de la Soc. de Pharm. de Bordeaux; J. Pharm. Chim. [5.] 30. 207–12.) HEFELMANN.

P. E. Browning, Reduktion der Vanadinsäure durch Einwirkung von Weinsäure und Titration derselben in alkalischer Lösung durch Jod. Nach HOLOERSCHET wird die Vanadinsäure titrimetrisch bestimmt, indem man sie mit Bromkalium und Salzsäure kocht und das in Freiheit gesetzte Brom in Jodkaliumlag. überdestilliert. Vf. schlägt statt dessen vor, die Vanadinsäurelag. mit einem Überschuß von Weinsäure bis zur rein blauen Färbung des Tetroxyds zu reduzieren, darauf mit Kaliumdicarbonat zu übersättigen, einen gemessenen Überschuß einer Jodlag. von bekanntem Gehalte zuzusetzen und mit arseniger Säure zurück zu titrieren. Die auf diesem Wege erhaltenen Resultate sind zufriedenstellend. (Z. anorg. Ch. 7. 158 bis 160. 6/9. [1/8.] München.) MEYER.

A. Berg, Eine Reaktion der Säuren mit Alkoholfunktion. UFFELMANN hat für Milchsäure ein Reagens angegeben, das aus einer sehr verd. Eisenchloridlag. besteht, der man so viel Phenol zugesetzt hat, um eine schwache Amethystfarbe zu erhalten. Dieses Reagens wird mit Milchsäure gelb. Bei der näheren Unters. dieser Rk. hat Vf. gefunden, daß sie sich auf alle Säuren anwenden läßt, die auch eine Alkoholgruppe enthalten, und zweitens, daß das Phenol unnötigerweise zugesetzt wird, da es nicht an der Rk. teilnimmt und den Eintritt der charakteristischen Färbung eher verdeckt. Eine schwache Lag. von Eisenchlorid giebt direkt mit jenen Säuren eine schöne Gelbfärbung, die der einer Uranlösung etwa ähnlich ist. Man erhält das Reagens, indem man in 100 ccm W. zwei Tropfen Eisenchlorid von 45° B. und zwei Tropfen Salzsäure von 22° B. bringt. Bei den folgenden Säuren trat bei Anwendung geringer Mengen eine schwache, bei größeren Mengen eine stärkere gelbe bis gelbrote Färbung auf, wenn sie mit dem Reagens versetzt wurden.

Methyl- α -oxybuttersäure	α -Oxyisobuttersäure	Weinsäure
Äthyl- α -oxybuttersäure	Glycerinsäure	Citronensäure
Glykolsäure	Glykonsäure	Schleimsäure
Milchsäure	Äpfelsäure	Phenylglykolsäure.

Bei Ameisen-, Essig-, Valerian-, Oxal-, Bernstein- u. Crotonsäure war entweder keine oder nur eine ganz schwache Gelbfärbung bemerkbar. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] 11. 882–83.) SACHSE

Alfred H. Allen, Prüfung des Harns auf kleine Mengen Zucker. Zum Nachweis geringer Mengen von Zucker im Harn ist die Phenylhydrazinprobe zu empfehlen. Mittels dieser exakten, einwurfsfreien Probe konnte Vf. auch im Harn gesunder Menschen geringe Mengen Zucker sicher nachweisen. Aber auch FEHLING's Probe ist anwendbar, wenn man sich folgenden Verfahrens Vfa. bedient: 7–8 ccm eiweißfreier Harn wird zum Sd. erhitzt und mit 5 ccm CuSO_4 -Lag. versetzt, wie solche zur

Darst. der FEHLING'schen Leg. dient. Nach dem Abkühlen fügt man 1—2 ccm schwach saurer konz. Na-Acetatlösung zu. Von dem alles Xanthin, Hypoxanthin, Phosphate, Harnsäure etc. enthaltenden Cu-Nd. wird abfiltriert, das Filtrat mit 5 ccm alkal. Seignettesalzlsg. (wie solche zur Darstellung von FEHLING'scher Leg. dient) versetzt und 15—20 Sekunden lang gekocht. Bei Ggw. von 0,25% Zucker entsteht bereits vor dem K. ein Cu_2O -Nd., bei geringeren Mengen nach dem Abkühlen als orangegelber Nd. Nach einer Besprechung des PAVY'schen und MALY'schen Verf. zum Nachweis geringer Mengen von Zucker geht Vf. noch auf die Zuverlässigkeit der Phenylhydrazinprobe ein. Noch 0,05% Zucker waren sicher nachzuweisen. Störend wirkt hierbei nur die Glykuronsäure, welche ebenfalls einen gelben, kryst. Nd. vom F. 114—115° liefert. Glykuronsäure tritt im Harn nach Einnahme von Morphinum und anderer Medikamente auf, und zwar nach ASHDOWN oft in erheblichen Mengen. Der exakte Nachweis dieser Säure ist nach ASHDOWN's Methode zu führen. (Analyst 19. 178—84.)

HEFELMANN.

W. v. Schulz, Prüfung des Rofskastanienextraktes auf Saponin. Rofskastanien enthalten eine giftig wirkende Substanz, die jedoch nicht zu den Saponinen zu gehören scheint. Zur Isolierung derselben wird am besten folgender Weg eingeschlagen: Man l. das Extrakt mit wenig W., fällt mit Bleiessig, wäscht den dunkelbraunen Pb-Nd. mit Bleiessigwasser aus, verteilt den Nd. in W., entbleit mit H_2S , dampft das Filtrat vom PbS zum Sirup ein, extrahiert diesen mit 80%ig. A., fällt das A.-Extrakt mit A.-Ä., filtriert und dampft zur Trockne. Es hinterbleibt eine gelbliche Substanz von bitter-süßem Geschmack der Stipites Dulcamarae. Swl. in k. W., ll. in h. W. u. A. Reduziert k. FEHLING'sche Leg. nicht, giebt die PETTENKOFER'sche Gallensäurereaktion; löst Blutkörperchen sehr wenig. 0,1 g einer Katze von 2700 g in die Jugularvene injiziert, d. h. pro Kilogramm 4 mg, führten nach 24 Stunden den Tod herbei. Ein paar Stunden vor dem Tode traten folgende Symptome auf: Seitenlage, Atemnot, beschleunigter Puls; kurz vor dem Tode: Collaps u. Krämpfe. Rofskastanienextrakt ergab 0,83% an giftiger Substanz. (Pharm. Z. f. Rufeland 33. 515—16. Jurjew. Pharmakol. Inst. d. Univ.)

HEFELMANN.

W. Mader, Über die Soxhlet'sche aräometrische Milchfettbestimmungsmethode. Veranlaßt durch die Arbeit von H. TIMPE (94. I. 844), kontrolliert Vf. die Methode aufs neue und giebt nach dem Ausfall seiner Versuche die Möglichkeit zu, daß die SOXHLET'schen Zahlen die Wirklichkeit um ein geringes überschreiten. Jedenfalls sind diese Zahlen aber nicht zu niedrig. Den Vorschlag TIMPE's, das Verdünnungsverfahren allgemein anzuwenden, hält Vf. nicht für empfehlenswert. (Forschungsberichte über Lebensm. 1. 396—400. 31/8. Bolsward, Holland.)

FROMM.

P. Kulisch, Untersuchungen über den Glyceringehalt der Weine. II. Teil. Die Beurteilung der Weine auf Grund des Glyceringehaltes (vgl. S. 495). Die Glycerinbestimmung nach der jetzigen Methode giebt, wie aus den vorhergehenden Arbeiten hervorgeht, keine zuverlässigen Zahlen, zumal dann, wenn bei den einzelnen Bestimmungen nicht ganz genau die gleichen Bedingungen eingehalten werden. Darum ist den bei Einzelbestimmungen beobachteten Differenzen keine wissenschaftliche Bedeutung beizulegen. Für die Beurteilung der Weine nach dem Glyceringehalt bieten die zahlreichen Litteraturangaben über den Glyceringehalt der Naturweine deshalb nicht die geeignete Grundlage, weil diese Angaben von verschiedenen Beobachtern herrühren, die nicht genau die gleiche Arbeitsmethode anwenden. Die Grenze von 7—14 Tln. Glycerin auf 100 Tle. A. im Wein wünscht Vf. erweitert. Weine mit 5,5 Tln. Glycerin auf 100 Tle. A. sind nicht zu beanstanden, die obere Grenze von 14 Tln. Glycerin ist festzuhalten. Demnach ist ein Zusatz von 2% A. bei glycerinarmen, ein solcher von 3% bei glycerinreichen Weinen durch die Glycerinbestimmung nicht nachzuweisen. Zusätze von Glycerin bei glycerinarmen Weinen sind bis zur

Höhe von 0,5% nicht nachweisbar. (Forschungsberichte über Lebensm. 1. 361—73. 31/8. [Ende April.] Geisenheim. Chem. Vers.-Stat. d. k. Lehranstalt für Obst- und Weinbau.) FROMM.

A. Prager, *Die gewichtsanalytische Bestimmung reduzierender Zucker mittels Fehling'scher Lösung*. Die Überführung des durch Reduktion erhaltenen Kupferoxyduls in Oxyd durch Abdampfen mit Salpetersäure gelingt infolge der Bildung von Klümpchen, welche Oxydul einschließen, häufig nicht vollständig. Genaue Resultate erhält man folgendermaßen: Der Nd. von Cu_2O wird auf einem Doppelfilter gesammelt, getrocknet und auf Glanzpapier gebracht, während man das Filter für sich im Platintiegel verascht. Man bringt darauf den Nd. in den Tiegel und glüht mit ganz kleiner Flamme unter fortwährendem Rühren mit einem Platindraht. Das Kupferoxydul verwandelt sich so in ein gleichmäßig feines Pulver von Oxyd. Es wird bei bedecktem Tiegel noch einige Minuten erhitzt und dann gewogen. (Z. angew. Ch. 1894. 520—21. 1/9. Lab. d. Gerichts-Chem. Dr. BEIN.) MEYER.

Arthur Bornträger, *Über das Verhalten von neutralem u. basisch-essigsaurem Blei gegen kohlen-saures, schwefelsaures und phosphorsaures Natrium in Gegenwart von Invertzucker*. (Forts. zu S. 495.) Die von STERN und FRÄNKEL zuerst bei Süßweinen beobachtete Thatsache (93. II. 916), daß in einer mit Bleiessig versetzten Invertzuckerlsg. der mit Soda gefällte Nd. bei weiterem Zusatz des Fällungsmittels wieder verschwindet, ist nach STERN und HIRSCH (94. I. 606) lediglich auf die Ggw. der *Lävulose* zurückzuführen, während Dextrose diese Wirkung nicht äußert. Nach den Versuchen des Vfs. mit neutralen Bleiacetatlsgg. befördert sowohl eine Erhöhung der Menge des Invertzuckers als der Soda das Wiederauflösen des Bleicarbonats, welches sich dann beim Stehen des Gemisches zum Teil wieder abscheidet. In 5 bis 10% Invertzuckerlsgg. ist die Fällung des Bleies mit Soda auch nach 24-stündigem Stehen unvollkommen, bei 2,5%igen Lösungen genügt diese Zeit zur vollständigen Fällung, bei nur einstündigem Stehen ist dieselbe nur mit einem sehr starken Überschuß von Soda zu erzielen. — Die Fällung von neutralem essigsaurem Blei (Bleizucker) mit Natriumsulfat ist auch bei Ggw. von Invertzucker eine vollständige; das gleiche gilt von der Fällung mit Dinatriumphosphat.

Aus den analogen Vers. mit Bleiessig (basisch essigsaurem Blei) geht hervor, daß bei Ggw. von Invertzucker die Ausfällung mit Soda eine um so weniger vollständige ist, je mehr Zucker und überschüssige Soda zugegen ist. Mit Natriumsulfat ist eine vollkommene Abscheidung des Bleies auch nach 24-stündigem Stehen nicht zu erreichen, während Natriumphosphat das Blei, gerade so wie bei Abwesenheit von Invertzucker, schon nach kurzer Zeit vollständig fällt. Hieraus ergibt sich, daß eine vollkommene Entfernung des Bleies bei der Analyse von Süßweinen nur mit Natriumphosphat erreicht werden könnte. Dieselbe ist aber nach früheren Ausführungen des Vfs. (94. I. 1101) bei Weinen mit mehr als 1% reduzierendem Zucker überhaupt überflüssig. Bei Rotweinen müßte bei der Anwendung des Natriumphosphats zur Ausfällung des Bleies zuvor der durch Bleiessig gefällte Farblack abfiltriert werden, weil das Phosphat gerade so wie Soda farbstoffentziehend wirkt. Dasselbe gilt von kräftig gefärbten Weißweinen. Die geringe Zunahme des Reduktionsvermögens, welche Invertzucker bei Ggw. von Phosphaten zeigt, käme bei der Weinanalyse nicht in Betracht. Für die Analyse nicht süßer Weine verdient das phosphors. Natrium gegenüber dem kohlen-sauren u. besonders dem schwefelsauren Salz keinerlei Vorzug. (Z. angew. Ch. 1894. 521—28. 1/9. Portici. R. Scuola di Agric.) MEYER.

Pietro Laguardia, *Über den toxikologischen Nachweis von Kalisasserglas*. Vergiftungen mit Alkalisilikaten sind bisher nicht bekannt geworden. Nach PIOT wirkt Na-Silikat, innerlich gegeben, bei Kaninchen tödlich; eine antiseptische Wirkung

kommt demselben nicht zu. K-Silikat, das Na-Urat zers. und in l. Verb. überführt, wird in der Therapie gegen Gicht, Harnsäuresteine, Ekzem, Erysipel, Zahncaries etc. empfohlen, dient aber vorzugsweise noch in der Chirurgie bei Anlegung von unbeweglichen Verbänden. Vf. operierte mit einem K-Silikat der Formel $K_2Si_2O_5 \cdot 3H_2O$. — SiO_2 -Bestimmungen in vergifteten und unvergifteten Kaninchen ergaben folgendes: (angewendet 1,79 g K-Silikat pro 1,8 kg Kaninchen; Tod nach 7 Std.):

	Vergiftetes Kaninchen	Gesundes Kaninchen
Magen	0,175 % SiO_2	0,106 % SiO_2
Mageninhalt	4,836 „ „	1,122 „ „
Leber und Galle	0,0094 „ „	0,0014 „ „
Darm	3,927 „ „	1,121 „ „
Harnblase, Harn u. Nieren	0,061 „ „	0,058 „ „

Aus dem Sektions- und Analysenbefund ergeben sich folgende Schlüsse:

1. Größere Mengen (1–2 g) K-Silikat wirken bei Tieren, innerlich gegeben, tödlich. — 2. K-Silikat wirkt wie die Hydrate, Oxyde und Carbonate der Alkalien, d. h. gewebszerstörend. — 3. Giftige Dosen von K-Silikat dem Magen zugeführt, werden nicht absorbiert. — 4. In forensen Fällen wären Magen, Mageninhalt, Darm, Erbrochenes und Fäzes, vor allem der Darm zu untersuchen. (L'Orosi 1894. 218; Apoth.-Ztg. 1894. 679–80.)

HEFELMANN.

Technische Chemie.

H. Behrens und A. B. van Linge, Cementstahl, Ferrochrom, Ferrowolfram, chromierter und wolframierter Stahl. I. **H. Behrens, Mikrochemische Untersuchung.**

1. Der *rohe Cementstahl*, dargestellt aus Puddeleisen von Danemora. Das Metall bricht leicht, die Bruchstücke sind rauh u. mit leuchtenden Splitterchen übersät, die dem ganzen einen bedeutenden Glanz verleihen. Das Befäulen u. Polieren dieses Stahles ist schwer. Durch Polieren oder Anätzen des Cementstahles entstehen durch Bloßlegen des Gefüges Figuren. Beim Lösen in Säuren bleibt, besonders wenn man 20%ige Schwefelsäure anwendet, ein unl. Rückstand, dessen Menge mitunter 5% betragen kann, und es entwickeln sich unangenehm riechende Gase, die an die Ggw. von Phosphor erinnern. Der Rückstand enthält die harte Substanz des Stahles, die vom Magnet angezogen wird, leicht pulverisierbar im Achatmörser ist und Spuren von Phosphor und etwas größere Mengen von Kohlenstoff enthält. Die Reinigung der Substanz für die quantitative Analyse nimmt man in der Weise vor, daß man dieselbe mit einer Lsg. von Natriumborwolframat (D. 2,7) behandelt, um die Spuren von C zu entfernen. Die Substanz enthält 6,6% C; nimmt man den mittleren C-Gehalt des Cementstahles zu 0,74% an, so sieht man, daß der Kohlenstoff in diesen harten Teilchen das Neunfache beträgt, wie in jenem. „Das Cementieren des Stahles besteht in einer Verrückung des C von den Atomen, welche gewissermaßen damit überladen sind, zu Molekülen, welche arm daran sind.“ Der Kohlenstoff ist nicht gel., sondern wird gleichmäßig in der M. bei der sehr hohen Temperatur der Darst. verteilt; dies ist selbst bei den sehr kohlenstoffarmen Stahlsorten der Fall. Ein großer Teil davon scheidet sich aber während des langsamen u. regelmäßigen Erstarrens in der Form eines Carbids (vielleicht als Fe_3C) ab; letzteres zeichnet sich durch Härte und chemische Widerstandsfähigkeit aus. Unter den Eisencarbiden ist das vom Vf. beschriebene vielleicht das widerstandsfähigste.

2. Das *Ferrowolfram und der Wolframstahl*. Während das Ferrochrom auf seinem Bruch einen strahlenförmigen Anblick darbietet, ist das Ferrowolfram rauh

oder körnig. Angeätzt oder durch Rotglut gefärbt, sieht man eigentümliche Bilder, hin und wieder erscheinen die Umrisse von den fast rechteckartigen Krystallen einer sehr harten Substanz, die man für Würfel ansehen würde, wenn sie sich nicht in Ferrowolfram mit 50% Wolfram vorfinden würden. Für das Anätzen empfiehlt sich Salzsäure, für die Zerstörung Schwefelsäure (1 : 4) bei 50°. Das in Säuren Unlösliche wird vom Elektromagnet angezogen, aber nicht vom permanenten Magnet. Das unl. Pulver ritzt Feldspat, ist aber weicher wie Quarz; von HNO_3 u. Königswasser wird es leicht gelöst, besonders in der Wärme, unter Abscheidung von Wolframsäure. Die quantitative Fällung als Wolframsäure gelingt aber nicht wegen des hohen Gehaltes des Pulvers an Si u. P, so daß selbst Königswasser mitunter keine Bildung von Wolframsäure bewirkt. Die Annahme, daß hier ein Carbid mit beträchtlichem C-Gehalt vorliege, hat sich der Analyse nach nicht bestätigt. Ein Rückstand, welcher in schönen Oktaedern erschien, gab, mit CrO_3 und H_2SO_4 oxydiert, 0,62 und 0,60% C; man hat es wahrscheinlich nur mit einer kohlenstofffreien Verb. Fe_2W zu thun und scheint es, scheint, als ob das Ferroaluminium und Ferrowolfram zur nämlichen Klasse von Verbb. des Eisens mit Metallen gehören.

3. *Das Ferrochrom.* Der Bruch des Ferrochroms sieht weiß und strahlenförmig aus. In den Legierungen mit 12–20% Chrom können die weißen, silberglänzenden Nadeln, welche obiges Aussehen bewirken, mitunter eine Länge von 15 mm und eine Dicke von 1 mm erreichen. Mit wachsendem Chromgehalt werden sie jedoch dünner und kürzer. Von Königswasser gewöhnlicher Konzentration werden die die Härte des Ferrochroms verursachenden Stäbchen nicht angegriffen; Königswasser von einer Dichte 1,14 bei Gegenwart von Kaliumchlorat hingegen ätzt sie kräftig. Die Farbe der Lösung ist braun, der Luft ausgesetzt, wird sie intensiv grün. Die Lsg. von Ferrochrom mit 50% Cr sieht aus wie eine reine Lösung von Cr_2Cl_6 . Aus einem Ferrochrom mit 13% Cr gehen 6,8%, mit 50% Cr sogar 26% davon in die Lsg. über. Die Zusammensetzung der harten Nadeln des Ferrochroms mit 13,3% u. 5,5% Cr läßt sich durch die Formel $\text{Cr}_2\text{Fe}_2\text{C}_3$ ausdrücken; es ist also hier das gleiche Verhältnis des Chroms zum Kohlenstoff vorhanden, wie im harten Carbid des Cementstahles das Fe zum C (Fe_3C). Unzweifelhaft vermehrt das Chrom die mechanische und chemische Widerstandsfähigkeit der kryst. Fe-C-Verbb. und die Menge dieser Carbide; vielleicht besitzt das Chrom diese Eigenschaft in einem viel höheren Grade, als jedes andere chemische Element, zugleich ist es sicher, daß die Härte und Widerstandsfähigkeit nicht als charakteristische Merkmale der kohlenstoffreichen Carbide gelten können. Der Einfluß des Chroms auf die Bildung des Carbids und derjenige des K_2SO_4 und Ca_2SO_4 auf die Bildung von Alaun bieten einige Analogien.

4. *Chromstahl.* Der Bruch vom Chromstahl sieht fast so aus, wie derjenige des gewöhnlichen kohlenstoffreichen Stahles. Vf. erläutert die Struktur des Chromstahles durch Abbildungen, wie er dies auch für die anderen hier beschriebenen Präparate gethan hat, und geht dann näher auf die Definition des Begriffes „Stahl“ ein.

II. A. R. van Linge, *Die analytische Prüfung.* Um das Ferrochrom und den Chromstahl für die Analyse vorzubereiten, wird die Behandlung mit Königswasser vorgenommen. Die unlösl. Substanzen werden zur Oxydation und Lsg. des Chroms mit Na_2O_2 in einem Silbertiegel geschmolzen, die Schmelze wird in W. aufgenommen u. enthält das Cr als Na_2CrO_4 in Lsg.; der Rückstand wird in HNO_3 gel. (mit HCl die Spuren von Silber, die aus dem Tiegel stammen, entfernt) und das Fe mit NH_3 gefällt. Zur C-Bestimmung wird das Chromsäureverfahren von SARNSTRÖM und dasjenige von PETTERSON angewandt. Um aber die Nachteile dieser Verff. zu umgehen, kann man die Substanz in einem sauerstofffreien Chlorstrome erhitzen und dann die C-Bestimmung durch Verbrennung zu Ende führen.

Ein Ferrochrom mit 13,3% Cr, 81,1% Fe und 5,5% C gab 65,4% eines harten Carbids; letzteres enthielt 16,8% Cr, 75,8% Fe, 6,7% C. — Ein Chromstahl gab 7,5% Cr, 90% Fe, 2,5% C; der harte Bestandteil dieses Stahles mittels Natrium-borowolframat behandelt, lieferte 20% Cr, 73,5% Fe u. 6,7% C. Um in den Ferro-wolframlegierungen das Wolfram zu bestimmen, erhitzt man die Substanz 3 Stdn. lang u. wäscht den Rückstand mit verdünnter Kalilauge. Eine zweite Portion glüht man im Chlorstrome in einem Lager von trockenem Kaliumchlorid; dadurch wird das Eisenchlorid festgehalten. Das Wolframchlorid setzt sich in Täfelchen an den entfernteren Stellen des Rohres ab und geht unter Wasseraufnahme aus der Luft in Wolframsäure über. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 13. 155—81.) PROSKAUER.

J. B. Hannay, *Metallurgie des Bleies*. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] 11. 911—16. — C. 93. II. 302 u. 94. I. 1127.) ARENDT.

F. A. F. C. Went und H. C. Prinzen Geerligs, *Über Zucker und Alkoholbildung durch Organismen bei der Verarbeitung der Nebenprodukte in der Rohrzuckerfabrikation*. Die Arbeit wirft Licht auf die Fabrikation des Araks. Derselbe wird bekanntlich von den Chinesen aus der letzten Melasse der holländischen Rohrzuckerfabriken bereitet. In neuerer Zeit wird die Fabrikation auch in besser eingerichteten niederländischen Fabriken betrieben. Das Hefematerial besteht in den sogen. „Raggis“. Dieselben bilden kleine Kuchen, zusammengeknetet aus feingeschnittenem Zuckerrohr, verschiedenen Kräutern und Wurzeln und Reismehl oder Reisstroh. Letzterem entstammen die den Raggis eigentümlichen und für die Arakbereitung wichtigen, invertierenden und gärungserregenden Organismen. Es kommen hauptsächlich vor zwei Schimmelarten: „*Ochlamydomucor Oryzae*“ und bisweilen „*Rhizopus Oryzae*“ und zwei Hefearten: „*Monilia javanica*“ und „*Saccharomyces Vordermanii*“. Den sehr nahe verwandten Pilzen kommt die bemerkenswerte Eigenschaft zu, Amylodextrin und gewöhnliches Dextrin, nicht aber die Granulose in Dextrose umzuwandeln. So vermögen sie aus Klebreis 64%, aus Kartoffel- oder Maismehl nur 8% Dextrose zu erzeugen. Die Pilze können sich auch entwickeln in Lsgg. von Pepton, Dextrose, Essigs., A., Saccharose und Citronensäure; als N-haltige Nahrung dient Asparagin, Harnstoff und Ammonsalze, nicht aber Nitrate oder Nitrite. Betreffs der morphologischen Verhältnisse müssen wir auf die ausführliche Beschreibung im Original verweisen. Alkohol aus Dextrose zu bilden, sind diese Schimmelpilze nicht im stande. Diese Aufgabe erfüllt hauptsächlich der zweite der genannten Hefepilze *Saccharomyces Vordermanii*. Die andere Hefeart, *Monilia*, vermag nur eine schwache und langsame Gärung zu erzeugen, und der erhaltene A. ist nicht besonders fein. *Sacch. Vordermanii* dagegen erzeugt eine ziemlich stürmische Gärung, verwandelt bis 19% Glucose vollständig in CO₂ u. Alkohol und giebt einen angenehm riechenden und schmeckenden A. Daneben bilden sich Bernsteinsäure u. Glycerin, ca. 0,113% Äthylacetat, wenig Aldehyd, dagegen kein Methyl- und kein Amylalkohol. Die Hefe braucht zu ihrer Ernährung Kalium- und Magnesiumsalze, Phosphate und Sulfate, was alles in der Melasse schon genügend vorhanden ist, außerdem Stickstoffverbb., die in irgend einer Form, z. B. als Ammonsulfat (0,5%) zugegeben werden müssen. Will man feinere Qualitäten Arak bereiten, so wird man gut thun, Reis oder „Ketan“ zuzusetzen, nachdem man in dieselben vorher durch *Chl. Oryzae* Dextrose erzeugt hat. Die Proefstation Westjava stellt von dem *Sacch. Vord.* Reinkulturen in größerem Masstabe dar. (Sep. v. Vff.; Arch. f. Java-zucker-industrie 1894.) MUHLERT.

H. C. Prinzen Geerligs, *Lösliche Phosphorsäure und Ehrmannit*. Vf. stellte Unterss. darüber an, in welcher Form die Phosphors. am zweckmäßigsten zum Klären der Zuckersäfte anzuwenden sei. Es muß von einem derartigen Prod. verlangt wer-

den, daß es neben viel l. Phosphors. nur wenig Gips und andere unl. Bestandteile erhalte. Es folgen Berechnungen der Gesteungskosten, die nur für javanische Verhältnisse lokales Interesse beanspruchen. (Sep. v. Verfasser; Arch. f. Javasuikerindustrie 1894.) MUHLERT.

H. C. Prinsen Geerligs, *Eine schnelle Manier, um Magnesia in Fabrikationskalk aufzufinden*. Ammoniak ruft in nicht zu konzentrierten Lsgg. von Kalksalzen keinen Nd. hervor, während Magnesiasalze sofort gelatinös gefällt werden. Diese Fällungen sind aber bekanntlich in Lsgg. von Ammoniaksalzen l. Sorgt man dafür, daß solche sich nicht bilden können, daß also in den zu prüfenden Lsgg. keine freie S. vorhanden ist, so ist Magnesia durch Ammoniak nachweisbar. Man l. daher den zu untersuchenden Kalk in W. und so viel Salzs., daß noch etwas ungelöst bleibt, und die Fl. neutral oder schwach alkal. reagiert, kocht, um die CO_2 zu verjagen (weil sonst durch gebildetes Ammoncarbonat CaCO_3 gefällt werden würde) und setzt nun Ammoniak zu. Bei Anwesenheit von 1% Magnesia entsteht noch eine deutliche gelatinöse Fällung. (Sep. v. Vf.; Arch. f. Javasuikerindustrie 1894.) MUHLERT.

Ad. Cluss, *Die Anwendung der Flußsäure zur Herstellung einer Hefe ohne Säuerung*. Man nimmt bekanntlich neuerdings allgemein an, daß die Milchsäure im Brenneibetrieb die Rolle eines Antiseptikums spielt, indem sie die Entwicklung gärungstörender Organismen hindert. Indes bleibt die so mit Absicht in die Gärung eingeführte Milchsäuregärung ein recht zweischneidiges Schwert, und es ist schon lange das Bedürfnis nach einem Ersatz der Milchsäure empfunden worden. Dieses Bedürfnis scheint nach den Mitteilungen EFFRONT's durch die Flußsäure befriedigt werden zu können. Zunächst stand der Anwendung dieses Verf. die Erfahrung entgegen, daß die Hefe nur verhältnismäßig niedrige Fluorgaben vertragen kann, ohne in ihrer Entwicklung gestört zu werden, und daß diese Gaben sich als ungenügend erwiesen, um die Infektion niederzuhalten. Nachdem indes EFFRONT gezeigt hat, daß man die Hefe durch allmähliche Züchtung an größere Mengen von Flußsäure gewöhnen kann, sind die Bedenken gegen größere Gaben von Flußsäure gefallen, und es wird sich eine neue Arbeitsweise herausbilden, deren Grundprinzip sein muß, die Flußsäure als alleiniges Antiseptikum sowohl für die Hefe, wie für die Hauptmaische anzuwenden, zuvor aber die Hefe durch systematische Züchtung im Laboratorium an den Fluorgehalt zu gewöhnen, der einen äquivalenten Ersatz für die antiseptische Wirkung der Milchsäure bietet.

Vf. hat nun das neue Verf. einer experimentellen Prüfung unterzogen, wobei die Flußsäurehefe mit einer anderen Hefe in Vergleich gestellt wurde. In allen Fällen hat die Flußsäurehefe die andere um durchschnittlich 0,5% in der Alkoholausbeute geschlagen, und ferner zeigten die Verss., daß man mit dem von EFFRONT in der Praxis angewendeten geringen Hefequantum ebensogut auskommen kann, wie mit einem größeren, denn durch die Verringerung des Hefequantums wurde der Erfolg der Fluorhefe nicht beeinflusst, während dies bei der anderen Hefe der Fall war. Mehr als alles andere muß aber ein Blick auf die Säurezahlen für das neue Verfahren sprechen. Man arbeitet in Hinsicht auf die Säuerung und ihre Ursache während der Gärung so gut wie in sterilisierten Maischen. Die Verhinderung der Säurezunahme ist bei der neuen Arbeitsweise so gut wie absolut. In den allermeisten Fällen ist die Säurezunahme sowohl in der Hefenmaische wie in der Hauptmaische 0,0, im maximo 0,05.

Es handelte sich nun darum, die Frage zu lösen, ob sich die Hefe EFFRONT's auch dauernd in derselben Weise u. bei gleicher Leistungsfähigkeit werde fortführen lassen. Es wurden deshalb die Verss. noch weiter fortgesetzt, indes blieb das Resultat immer dasselbe: vorzügliche Alkoholausbeute, glänzende Vergärung, Säurezunahme ausgeschlossen. Der ganze Betrieb ging mit tadelloser Sicherheit u. Regel-

mäßigkeit. Die bisherigen Verss. waren zwar mit einem aus süßer Maische und ohne Säuerung, aber doch separat für sich geführten Hefegut ausgeführt. Eine weitere Reihe von Verss. wurde dagegen so ausgeführt, daß Vf. nur „überschöpfte“, d. h. daß er ohne besondere Hefebereitung einfach 10% der gärenden Maische vom Tage vorher der am folgenden Tage neu bereiteten zusetzte, nachdem dieselbe vorher die entsprechende HF-Gabe erhalten hatte. Es ist allgemein bekannt, daß man ein solches Verfahren nicht wohl ausführen kann, ohne gleich in den ersten Tagen die größten Rückschläge in den Erträgen zu haben. Nach der Versicherung EFFRONT's geht diese Arbeitsweise ohne weiteres bei der Anwendung der Flußsäurehefe, was Vf. bestätigt fand. Es wurden ebenso gute Resultate auf diese Weise erzielt, wie mit der gesonderten Flußsäureheferebereitung, und sehr viel bessere, als mit der gewöhnlichen Brennereihefe. (Z. Spirit.-Ind. 17. 241—42. 25/7. 249—50. 1/8. 257—58. 8/8. 265—66. 15/8.) SACHSSE.

D. Iwanowsky, *Der Einfluss des Sauerstoffs auf die alkoholische Gärung*. Vf. weist nach, daß der O ohne allen Einfluss auf die Gärungsenergie ist. Die Hefezellen sind somit vollkommen dazu angepaßt, ihre Energie nicht durch Oxydation, sondern durch Spaltung des Zuckers zu gewinnen, dergestalt, daß ihre Gärungsenergie durch O gar nicht beeinflusst wird, und daß sie durch keinen noch so reichlichen Luftzutritt dazu gebracht werden können, so wie aërobe Organismen zu atmen. Hierin ist ein wesentlicher Unterschied zwischen der alkoh. Gärung der Hefe und der intramolekularen Atmung der höheren Pflanze gegeben. Durch andauernden völligen O-Mangel wird freilich die Lebensfähigkeit der Hefezellen herabgedrückt, besonders geht der begünstigende Einfluss des O-Zutritts auf die Vermehrung derselben aus den Verss. des Vfs. sehr deutlich hervor. (Arbeiten des bot. Inst. Akad. Petersburg 1893; Z. ges. Brauw. 17. 294—95. 31/8.) SACHSSE.

H. Köhler, *Mitteilungen aus der Praxis der Steinkohlenteerdestillation*. Die schmiedeeisernen Teerblasen leiden bekanntermaßen durch Korrosion an jenen Stellen am meisten, wo sie nicht mit Teer in direkte Berührung kommen, also an der Haube oder dem Dom. Diese Korrosion ist, wie festgestellt wurde, hauptsächlich der Einw. der verflüssigten ersten Destillate, des Vorlaufes, und zwar speziell des Ammoniakwassers zuzuschreiben. Die inneren Wandungen einer solchen Blase waren überzogen mit einem schwarzen, sammetartigen Belag, welcher aus hydratischem Eisenoxydul, Kohle, Feuchtigkeit und teerigen Produkten bestand. Man schützt sich gegen derartige Schäden dadurch, daß man alle Stützen, die an der Haube oder dem Dom der Blasen angebracht sind, etwa 15 cm in das Innere der Blasen einspringen läßt und die Abkühlung der außerhalb des Mauerwerks liegenden Teile durch Isolierung mit schlechten Wärmeleitern verhindert.

Bei der Fabrikation von Desinfektionspulver, sogen. „carbolsaurem Kalk“, wird häufig dem zu Pulver gelöschtem Kalk Carbonsäure zugesetzt, solange die M. noch heiß ist, weil man auf diese Weise schneller die durch Oxydation des Phenols entstehende Färbung erzielt, welche bei Kaufabschlüssen oft zur Bedingung gemacht wird, obwohl dieselbe für den Desinfektionswert des Pulvers eher von Nachteil ist. Es wurde in einem Falle unter diesen Bedingungen eine Selbstentzündung und vollständige Verbrennung der organischen Bestandteile der M. beobachtet, so daß vor dem erwähnten Fabrikationskniff gewarnt werden muß. (Z. angew. Ch. 1894. 513 bis 516. 1/9. [August.] Mannheim.) MEYER.

Patente.

L. Epstein, East Twickenham, Middlesex, *Mittel, um die positiven Platten von Akkumulatoren in gutem Zustande zu erhalten.* Man nimmt die positiven Platten, wenn die darauf befindlichen Oxyde weich zu werden und abzufallen beginnen, aus dem Akkumulator, trocknet sie und unterwirft sie elektrolytischer Reduktion und Oxydation. (EP. 4106. 24/2. 93.; J. Soc. Chem. Ind. 13. 743. 31/7.) BODL.

The Manchester Oxygen (BRIN's Patent) Co. Lim. und **W. M. Jackson**, Manchester, *Ausnützung des Druckes komprimierter Gase bei dem Verbrauch derselben.* Der Druck des komprimierten Sauerstoffes soll dazu verwandt werden, eine innige Mischung des ausströmenden Gases mit Leuchtgas zu bewirken, so daß das Gemisch wie in einem Knallgasgebläse verbrannt werden kann. Der Sauerstoff tritt zu einer feinen Spitze aus, die sich im Inneren eines Kegels befindet, und saugt wie in einem Injektor das Leuchtgas, welches dem äußeren Kegel zugeführt wird, an. Das Ende des Sauerstoffrohres ist zur Vermeidung der Verstopfung mit Drahtnetz umgeben, und das Gasgemisch passiert einen Pflock faserigen Materials zur Verhütung des stoßweisen Ausströmens. (EP. 10554. 30/5. 93.; J. Soc. Chem. Ind. 13. 715. 31/7.) BODL.

R. E. Chatfield, Sewardstone, Essex, *Methode zur Verwertung von saurem Natriumsulfat.* Die der Fabrikation von HNO_3 entfallenden Rückstände von saurem Natriumsulfat löst man in W. und benutzt die Lsgg. zur Neutralisation von NH_3 aus Gaswasser oder anderen Quellen. Die Lsg. der Sulfate von Natrium und Ammonium wird entweder auf 76° Tw. eingedampft, und das wasserfreie Natriumsulfat wird ausgesogen oder die Lsg. wird nur auf 55–60° Tw. eingedampft und zur Ausscheidung von Glaubersalz abgekühlt. In ersterem Falle erhält man ein Salzgemisch mit 65%, in letzterem ein Gemisch mit 77% Ammoniumsulfat. Man löst dieses Salzgemisch bis zur Sättigung in W. und dampft die Lösung ein, wobei ein ziemlich reines Ammonsulfat krystallisiert. (EP. 19530. 17/10. 93.; J. Soc. Chem. Ind. 13. 735. 31/7.) BODL.

J. B. Cochrane, Stourbridge, und **T. H. Taylor**, Dudley, *Reinigung von Eisen für Gießereizwecke bei der Darstellung von Stahl und Schmiedeeisen.* Um Eisen vom Schwefel zu befreien, bringt man in den Gufslöffel oder in den Konverter ein Gemisch von 35–70% Eisen, 28–12% Flußspat, 36–16% Kalk und 1–2% Salmiak, das beim Einfüllen des Roheisens in die Höhe steigt und dadurch den Schwefel entfernt. (EP. 11709. 14/6. 93.; J. Soc. Chem. Ind. 13. 741. 31/7.) BODL.

W. Mills, London, *Verbesserungen in der Metallurgie von Metallsulfaten.* Der Vf. will Magnesium, Calcium, Aluminium, Barium, Kalium und Natrium dadurch herstellen, daß er deren Salze in Ggw. von Schwefelsäureanhydrid mit Zink, Eisen, Zinn oder Blei behandelt. (EP. 12647. 28/6. 93.; J. Soc. Chem. Ind. 13. 741. 31/7.) BODL.

J. Frankenburg, Salford, und **C. O. Weber**, Manchester, *Mittel, um Muster auf wasserdichte Stoffe zu drucken.* Man bedeckt die kautschukhaltige Oberfläche eines wasserdichten Stoffes mit gepulverter α -Oxycellulose, wodurch ein Überzug entsteht, der infolge der großen Affinität von α -Oxycellulose für Farben sich wie ein gewöhnlicher Calico bedrucken läßt. Sodann überzieht man den Stoff dünn mit einer Kautschuklösung und vulkanisiert. (EP. 12367. 23/6. 93.; J. Soc. Chem. Ind. 13. 725. 31/7.) BODL.

B. G. Williams, Heywood, Manchester, *Verbesserungen in Farbstoffen.* Ein Mol. m-Phenylendiamin oder eines seiner Homologen wird mit 2 Mol. Natriumnitrit und einem Mol. eines Phenols (Resorcin) oder eines Naphthols gemischt u. HCl wird bei niedriger Temperatur dazu gegeben. Die Farbstoffe färben ungebeizte Baumwolle aus alkalischem oder neutralem Bade. Der Farbstoff aus m-Phenylendiamin und Resorcin wird wie folgt bereitet. Eine Lösung von 10,8 Pfund m-Phenylendiamin.

60 Pfund Ätznatron, 14 Pfund Natriumnitrit und 11 Pfund Resorcin in 35 Gallonen W. wird durch Eis auf etwa 5° C. gekühlt und verd. HCl wird zugegeben, bis die Rk. vollständig ist, wobei, „um während der ganzen Operation die stark alkalische Rk. zu erhalten“, von Zeit zu Zeit, wenn nötig, Ätznatron zugesetzt wird. Man fällt darauf den Farbstoff durch einen Überschuß von HCl, filtriert, wäscht und trocknet bei niedriger Temperatur unter Zusatz von so viel Ätznatron, als nötig ist, ihn in W. l. zu machen. Der Farbstoff färbt Baumwolle aus alkalischem Bade mit oder ohne Zusatz von Kochsalz braun. (EP. 15 509. 15/8. 93.; J. Soc. Chem. Ind. 13. 724—25. 31/7.)
BODL.

A. Ashworth u. J. Bürger, Bury, Verbesserungen in der Darstellung von Farbstoffen. Die o-Nitrosonaphtole $C_{10}H_7.OH.NO$ (1,2 oder 2,1) oder α -Amido- β -naphtol können mit Gallussäure oder mit Tannin durch Erwärmung mit H_2SO_4 kondensiert werden, wobei Farbstoffe entstehen, die auf Chrombeizen färben. Zu einer Lsg. von 18,8 kg krystallisierten oder 17 kg getrockneter Gallussäure oder von 32 kg Tannin in 200 kg H_2SO_4 von 66° B. werden allmählich 17,3 kg α -Hydroxy- β -nitrosonaphtalin oder β -Hydroxy- α -nitrosonaphtalin bei 25° C. gegeben. Wenn alles gelöst ist, erwärmt man 1 Stde. auf 40°, eine zweite Stunde auf 60—70° u. endlich zwei Stunden auf 85—90°. Man kühlt die Schmelze, gießt auf Eis u. filtriert den sich in Flocken abscheidenden Farbstoff ab. Derselbe bildet in trockenem Zustande ein in k. W. u. A. wl. Pulver, das in h. W. l., in Ä. wl. ist. In verd. Natronlauge ist die Farbe braun, in H_2SO_4 purpurbraun und der Farbstoff scheidet sich bei der Verdünnung in Flocken aus. Die Farbstoffe werden vorzugsweise in Pastenform verwendet und geben auf Chrombeizen braune licht- u. seifenbeständige Nuancen. (EP. 13 419. 11/7. 93.; J. Soc. Chem. Ind. 13. 723. 31/7.)
BODL.

W. V. Wilson und J. J. Lundy, London, Behandlung von Bleisulfat für die Verwendung als Furbstoff. Um dem Bleisulfat bessere Deckkraft zu geben, vermischt man etwa zwei Mol. desselben mit einem Mol. Bleihydroxyd. Letzteres kann aus einem Teil des Bleisulfats durch Behandlung mit der berechneten Menge Alkalicarbonat, Auswaschen des Alkalisulfats und Erhitzung des Gemisches von Bleicarbonat und Sulfat in Ggw. von W. oder Wasserdampf unter Druck gewonnen werden. (EP. 9521. 12/5. 93.; J. Soc. Chem. Ind. 13. 746. 31/7.)
BODL.

B. H. Thwaite und G. Threlfall, London, Methoden und Apparate zur Darstellung von gasförmigem Brennmaterial aus festem, bituminösem oder kohligem Material. Es wird ein aus zwei Generatoren bestehender Apparat beschrieben; durch Einblasen von Luft wird der Brennstoff in beiden Generatoren zum Glühen gebracht und darauf wird das in dem einen Generator erzeugte Gas in dem zweiten Generator abwärts geleitet, wodurch der in dem Gase des einen Generators noch enthaltene Wasserdampf und die KW-stoffe zerlegt werden, so daß ein permanentes Gas erhalten wird. Nach einiger Zeit wird der Gasstrom umgeleitet. Durch die im einzelnen beschriebenen Vorrichtungen soll ermöglicht werden, daß ein permanentes Gas sowohl aus backender Kohle mit 30% flüchtigen Bestandteilen als auch aus Material mit 25% Asche erhalten wird. (EP. 1690. 26/1. 94.; J. Soc. Chem. Ind. 13. 717. 31/7.)
BODL.

A. W. Mac Ilwaine, Hull, u. G. G. M. Hardingham, London, Verbesserungen in der Extraktion von Öl durch flüchtige Lösungsmittel. Bei der Extraktion von Ölen aus Raps und anderen Samen entweicht immer viel mit dem Dampf des Lösungsmittels beladene Luft. Wenn man dieses Gemenge von Luft u. Dampf durch frische Samen oder durch Öl streichen läßt, wird der Dampf absorbiert und die Verluste an Lösungsmittel werden vermieden. (EP. 13 478. 11/7. 93.; J. Soc. Chem. Ind. 13. 745—46. 31/7.)
BODL.

T. Birnbaum, Bow, Verbesserungen in der Fabrikation gefärbter wasserdichter Stoffe. Man giebt dem Gewebe vor oder nach der Imprägnierung eine Grundfarbe und bringt darauf gefärbtes Mehl, welches man durch Imprägnierung von Mehl mit einer Lösung von Farbstoff in Ggw. oder Abwesenheit eines Beizmittels erhält. Das Mehl wird durch einen der bekannten Prozesse fixiert. (EP. 11 110. 6/6. 93.; J. Soc. Chem. Ind. 13. 728. 31/7.)
BODL.

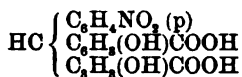
H. Rous und G. N. West, London, *Neue Methode, Gewebe wasserdicht und feuerfest zu machen*. Es werden zwei Lsgg. bereitet, eine von $\frac{1}{4}$ Pfund Bleizucker in 1 Gallone lauen Wassers und eine zweite von $\frac{1}{4}$ Pfund Alaun in 1 Gallone lauen Wassers. Beide Lsgg. läßt man 6 Stunden stehen, vermischt sie dann unter Umrühren und läßt wieder 36 Stunden stehen. Man zieht von dem Nd. ab, taucht die Gewebe 48 Stunden hinein, trocknet sie dann und taucht 36 Stunden in eine Lsg. von $\frac{1}{2}$ Pfund Natriumwolframat und $\frac{1}{4}$ Pfund Bromkalium in 1 Gallone W. Darauf wird das Material gedämpft, getrocknet, hydraulischem Druck unterworfen und appetriert. (EP. 5718. 19/3. 94.; J. Soc. Chem. Ind. 13. 725. 31/7.) **BODL.**

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Darstellung von Farbstoffen aus Phthalsäurerhodaminen und aromatischen Basen*. Durch Einw. von tertiären aromatischen Basen auf die alkylierten m-Amidophenolphthaleine in Ggw. von Phosphoroxychlorid entstehen neue Derivate, welche sich vor den als Ausgangsmaterial benutzten Farbstoffen durch ihre bläulere Nuance und besonders ihre große Affinität zur vegetabilischen Faser auszeichnen. Sie werden aus wss. Lsg. durch Salz als zähflüssige, dunkelrote, glänzende Massen gefällt und bilden nach dem Trocknen rote, metallglänzende Pulver mit rotem Strich und sind l. in k. und h. W., Spirit, Essigsäure. Die aus Tetraalkylrhodaminen dargestellten Farbstoffe färben tannierte Baumwolle blaurot, die aus Dialkylrhodaminen gelblich rosa. (Patentbl. 15. 590. DRP. 75 500. 1/7. 93.)

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Darst. schwefelhaltiger Basen der Gruppe des Thiochromogens*. Durch Erhitzen von p-Amidobenzylanilin mit Schwefel auf 170—180° erhält man glatt das Amidobenzenylamidophenylmerkaptan, das niedere Homologe des Dehydrothiotoluidins, in reiner Form. Der Körper enthält eine diazotierbare Amidogruppe, l. sich leicht in verd. Salzsäure, aus welcher Lsg. ein Überschuß der Säure das salzsaure Salz als orangefelbes Pulver ausfällt. Das Sulfat der Base ist in W. fast unl.; man erhält es als orangefelben, krystallinischen Nd., wenn man eine Lsg. des salzsauren Salzes mit verd. Schwefelsäure fällt. Erhitzt man die gereinigte Basis für sich, so beginnt dieselbe bei 70° zu sintern, schmilzt bei 80°; erhitzt man höher, auf 240—250°, so findet abermals stürmische Schwefelwasserstoffentwicklung statt, und es entsteht eine neue schwefelhaltige Basis. Diese ist ebenfalls kaum löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln und, zum Unterschied von der ersten Basis, auch nahezu unlöslich in Aceton. Basis II. enthält auch noch eine diazotierbare Amidogruppe, ist jedoch so schwach basisch, daß sie nicht im stande ist, mit Säuren beständige Salze zu bilden. (Patentbl. 15. 609. DRP. 75 674. 16/5. 93.)

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Darstellung von Axofarbstoffen aus α , α -Dioxynaphtalin- β , β -disulfosäure*. Ausßer den in dem Hauptpatent genannten Basen liefern auch die Diazoverb. nachstehend angeführter Basen bei der Kombination mit der Dioxynaphtalindisulfosäure des Hauptpatentes (α , α -Dioxynaphtalin- β , β -disulfosäure) wertvolle Farbstoffe. Das Verfahren zur Herstellung dieser Farbstoffe ist demjenigen des Hauptpatentes vollständig gleich, ebenso entsprechen die Eigenschaften der neuen Farbstoffe denjenigen der Farbstoffe des Hauptpatentes. Zur Anwendung kommen die Diazoverbindungen folgender Amine: α , α -Nitronaphtylamin, α , α -Nitronaphtylamin, Nitronaphtalinsäure, Nitronaphtalindisulfosäure, Nitro- β -naphtylamin- α -sulfosäure, Nitro- β -naphtylamin- β -sulfosäure, Nitro- β -naphtylamin- γ -sulfosäure, Nitro- β -naphtylamin- δ -sulfosäure (die letztgenannten vier Säuren werden entweder durch direktes Nitrieren der freien Säuren oder ihrer Acetylderivate erhalten); Benzol- α -naphtylendiamin, Acetyl-p-phenylendiamin, p-Amidodimethylanilin, Benzidinsulfon, Diamidodiphenylmethan, m-Amidotetraäthylamidotriphenylmethan, m-Amidotetramethyldiamidotriphenylmethan, p-Amidophenol, o-Amidophenol-p-sulfosäure, OH : SO₃H : NH₂ = 1 : 4 : 2, m-Amidophenol-p-sulfosäure = 1 : 4 : 3, o-Amido-o-kresolsulfosäure, m-Amido-o-kresolsulfosäure, m-Amido-p-kresolsulfosäure, Amidonaphtoldisulfosäure des Patentes Nr. 53 023, Naphtylamintrisulfosäure, welche man durch das Nitrieren und Reduzieren der Naphtalintrisulfosäure des Patentes Nr. 38 281 erhält, p-Amidodinitrodiphenylamin, welches man durch Einwirkung von Dinitrochlorbenzol auf p-Phenylendiamin erhält. (Patentbl. 15. 610. DRP. 75 733. 28/12. 90. — Zus.-Pat. zu 69 095. 14/5. 90. — Vgl. C. 93. II. 79.)

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., Darstellung eines roten, beizenfärbenden Triphenylmethanfarbstoffes aus p-Nitrobenzaldehyd und Salicylsäure. Bei der Kondensation von 2 Mol. Salicylsäure und 1 Mol. p-Nitrobenzaldehyd in Ggw. eines großen Überschusses von konz. Schwefelsäure und bei 80—100° entsteht ein roter, beizenziehender Farbstoff, welcher das Carbinol der



p-Nitrodioxytriphenylmethandicarbonsäure (s. nebenstehende Formel) darstellt. Der Farbstoff ist kl. in W., swl. in A., unl. in Ä., ll. in Aceton. In verd. Alkalien l. er sich mit

tief bläueroter Farbe und wird aus diesen Lsgg. durch Säuren wieder als hochroter Nd. gefällt. In einer wss. Lsg. von Natriumacetat l. sich der Farbstoff mit roter Farbe, Säuren fällen ihn aus dieser Lsg. unverändert wieder aus. Er soll besonders Verwendung finden für Kattundruck, da er mit basischer Chrombeize auf ölgebeiztem Stoff klare violette Töne von hervorragender Seifenechtheit erzeugt. (Patentbl. 15. 632. DRP. 75 803. 2/3. 93.)

J. R. Geigy & Co., Basel, Darstellung von Farbstoffen durch Kondensation von Benzidin und seinen Homologen mit p-Nitrotoluolsulfosäure. Benzidin und seine Homologen kondensieren sich mit p-Nitrotoluolsulfosäure unter dem Einflusse kautischer Alkalien glatt zu Orangefarbstoffen, welche die Eigenschaften wirklicher Azofarbstoffe aufweisen u. sich diazotieren lassen. Sie zeichnen sich durch große Beständigkeit gegen Seife, Licht u. Chlor aus. Zur Darst. erhitzt man z. B. Benzidinsulfat mit p-Nitrotoluolsulfosäure in W. zum Kochen u. fügt dann Natronlauge von 45° B. hinzu. Nach Beendigung der stürmischen Rk. verd. man mit h. W. und salzt den gebildeten Farbstoff aus. (Patentbl. 15. 563. DRP. 75 326. 3/1. 93.)

J. R. Geigy & Co., Basel, Darstellung von Trisulfosäuren alkylierter Triphenylpararosanilinfarbstoffe. Die im Hauptpatente zur Anwendung kommende Diphenylaminmonosulfosäure läßt sich teilweise oder ganz durch ihre Alkylsubstitutionsprodd. ersetzen, indem man entweder das Kondensationsprod. aus Diphenylaminmonosulfosäure und Formaldehyd mit Methyl- oder Benzylidiphenylaminmonosulfosäure oder die Kondensationsprodukte aus letzteren Sulfosäuren u. Formaldehyd mit Diphenylamin-, Methylidiphenylamin- oder Benzylidiphenylaminmonosulfosäure zusammen oxydiert. Die so erhaltenen blauen Farbstoffe unterscheiden sich in der Mehrzahl von dem Farbstoff des Hauptpatentes, welcher wl. und kristallisationsfähig ist, durch ihre leichte Löslichkeit und Unkristallisierbarkeit. (Patentbl. 15. 659. DRP. 76 072. 15/7. 92. — Zus.-Pat. zu 73 092. 18/6. 92, C. 94. I. 944.)

Gesellschaft für Chemische Industrie, Basel, Darstellung von schwarzen Disazofarbstoffen der Kongogruppe aus Dioxy-naphtoëmonosulfosäure. Während die bis jetzt bekannten Naphtolsulfosäuren u. -carbonsäuren bei der Kombination mit Teträzoverbb. rotviolette bis blaue Farbstoffe liefern, führt die Verwendung der Dioxy-naphtoëlsulfosäure des Patentes Nr. 67 000 zu wertvollen violett- bis blauschwarzen Baumwollfarbstoffen von großer Intensität. Ihre Ausfärbungen auf der ungebeizten Baumwollfaser lassen sich durch nachträgliche Behandlung mit Metallsalzen, wie holzessigsaurem Eisen, Kupfer- und Chromsalzen, bis zum tiefen Schwarz entwickeln. Die Dioxy-naphtoëlsulfosäure eignet sich zur Darst. sowohl einfacher, wie gemischter Disazofarbstoffe. (Patentbl. 15. 536. DRP. 75 258. 19/3. 92.)

Farbenfabriken vorm. Bayer & Co., Elberfeld, Darstellung von Amidophenolen durch elektrolytische Reduktion von Nitrokohlenwasserstoffen der Benzolreihe in schwefelsaurer Lösung. Während man bisher bei der elektrolytischen Reduktion aromatischer Nitrokörper stets die entsprechenden Azo-, Hydrazo- und Amidoverbb. erhalten hat, verläuft die Reduktion in konz. schwefelsaurer Lsg. ganz anders, indem hierbei Amidooxykörper erhalten werden, z. B. aus Nitrobenzol p-Amidophenol. Man l. den Nitrokohlenwasserstoff in konz. Schwefelsäure und füllt diese Lsg. in die Zelle, in welche der negative Pol eintaucht; die Zellen stehen in einem Gefäße, welches mit 75—90%ig. Schwefelsäure gefüllt ist, und in welchem der positive Pol sich befindet. Die Stromspannung beträgt 4—6 Volt., die Stromstärke 1—3 Ampère. Es wurde auf diese Weise aus Nitrobenzol p-Amidophenol, aus o- und m-Nitrotoluol (as) o-

Amido-m-kresol und (as) m-Amido-o-kresol, aus m-Dinitrobenzol das o-p-Diamidophenol und aus o-p-Dinitrotoluol Diamidokresol vom F. 170° erhalten. Intermediär bilden sich bei dieser Rk. vermutlich unbeständige Hydroxylaminverb. (Patentbl. 15. 537. DRP. 75 260. 7/2. 93.)

Gesellschaft für chemische Industrie, Basel, Darstellung brauner Baumwollfarbstoffe aus Diazobenzoesäure und Bismarckbraun. Die bei der Kombination der m- und p-Diazobenzoesäure mit Bismarckbraun und verwandten Farbstoffen entstehenden, in W. unl. Prodd. können durch Behandlung mit Pottasche oder Soda in II. Natronsalze übergeführt werden, welche technisch sehr wertvolle Baumwollfarbstoffe darstellen. Dieselben färben ungebeizte Baumwolle sowohl in neutralem, als auch in alkal. Bade in satten Tönen braun und besitzen gegenüber den Farbstoffen des Patentes Nr. 46 804 u. seiner Zusatzpatente den Vorzug größerer Waschechtheit u. einer um 25–30% größeren Intensität. Die Farbstoffe lassen sich auf der Baumwollfaser weiter diazotieren und mit Aminen und Phenolen zu sehr waschechten, braunen Tönen entwickeln. Ebenso läßt sich die Waschechtheit noch bedeutend erhöhen durch Behandlung der Färbungen mit Metallsalzlsgg., wie z. B. mit Kupfervitriol etc. (Patentbl. 15. 660. DRP. 76 127. 29/12. 91.)

A. Leonhardt & Co., Mühlheim a. M., Darstellung eines basischen Farbstoffes der Pyrongruppe. Einen Farbstoff von ganz ähnlichen Eigenschaften wie die Farbstoffe des Hauptpatentes erhält man durch Oxydation von Diamidoditolylmethanoxyl. Das letztere wird gewonnen durch Kondensation von Formaldehyd mit Metaamido-kresol ($\text{OH} : \text{NH}_2 : \text{OH} = 1 : 2 : 4$) und Wasserabspaltung aus dem gebildeten Diamidodioxyditolylmethan, z. B. durch Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad. Als Oxydationsmittel lassen sich Superoxyde, Dichromat oder Eisenchlorid, am besten die beiden letzteren Stoffe. verwenden. (Patentbl. 15. 511. DRP. 75 138. 17/6. 93. — Zus.-Pat. zu 59 003. 27/6. 89, C. 92. I. 312.)

A. Leonhardt & Co., Mühlheim a. M., Darstellung blauer basischer Farbstoffe aus Dimethyl-m-amido-p-kresol. Farbstoffe, welche mit denen des Hauptpatentes identisch sind, erhält man, wenn man die Nitroverb. des Dimethyl-m-amido-p-kresols durch Azofarbstoffe desselben ersetzt. (Patentbl. 15. 536. DRP. 75 234. 11/11. 92. — I. Zus.-Pat. zu 74 918. 25/3. 92, C. 94. II. 339.)

A. Leonhardt & Co., Mühlheim a. M., Darstellung blauer basischer Farbstoffe aus Nitrosodialkyl-m-amido-p-kresol und Diaminen der Benzolreihe. Ersetzt man bei dem Verf. des Hauptpatentes das dort verwendete Nitrosodimethyl-m-amido-p-kresol durch Nitrosodiäthyl-m-amido-p-kresol, so erhält man Farbstoffe, welche denen des Hauptpatentes in ihren Eigenschaften ganz analog sind. (Patentbl. 15. 536. DRP. 75 243. 17/6. 93. — II. Zus.-Pat. zu 74 918. 25/3. 92, C. 94. II. 398 und I. Zus.-Pat. zu 75 234 vorst.)

A. Leonhardt & Co., Mühlheim a. M., Darstellung von Diamidodioxyditolylmethan. Ersetzt man die in dem Verf. des Hauptpatents verwendeten substituierten m-Amidophenole durch unsubstituiertes m-Amidokresol und kondensiert dieses, am besten bei Ggw. von Mineralsäuren, im Verhältnis von 2 Mol. mit 1 Mol. Formaldehyd, so erhält man als wertvolles Ausgangsmaterial für die Farbstofftechnik das Diamidodioxyditolylmethan. Die Verb. krystallisiert aus A. und schm. bei 225°; sie l. sich in Säuren und Alkalien unter Salzbildung. (Patentbl. 15. 564. DRP. 75 373. 17/6. 93. — II. Zus.-Pat. zu 58 955. 27/6. 89, C. 92. I. 192 und I. Zus.-Pat. zu 63 081, C. 92. II. 888.)

Druckfehlerberichtigung.

S. 142 Z. 7 v. o. statt: 42 lies: 52.

S. 406 Z. 22 v. o. statt: direkt lies: derart.

S. 407 Z. 4 v. o. statt: isotonische lies: isosmotische.

Schluss der Redaktion: den 18. Sept. 1894.

Physikalisch-chemische Methoden.

Von

Dr. J. Traube,

Privatdocent an der technischen Hochschule zu Berlin.

Mit 97 Abbildungen im Text.

1893. Preis **M 5.—**.

Inhaltsübersicht.

Die chemische Wage. — Die Dichte (spezifisches Gewicht). — Die Kapillarität. — Die Reibungskonstante. — Die Löslichkeit. — Die elektrische Leitfähigkeit von Flüssigkeiten. — Die Wärmeerweiterung von Flüssigkeiten. — Der Schmelz- und Erstarrungspunkt. — Gefrierpunktniedrigung von Lösungen. — Der Siedepunkt und Dampfdruck. — Die Siedepunkterhöhung von Lösungen. — Die spezifische Wärme. — Die Schmelzwärme. — Die Verdampfungswärme. — Thermochemische Konstanten. — Die Krystallmessung. — Der Brechungsindex. — Die Spektralanalyse. — Die Drehung der Polarisationssebene. — Allgemeine Meßvorrichtungen. — Tabellen.

Aus dem Vorwort.

Es lag keineswegs in meiner Absicht, ein nach jeder Richtung abgerundetes Werk zu schaffen, etwa eine kritische Zusammenstellung sämtlicher physikalisch-chemischer Methoden.

Vielmehr glaubte ich, am besten der mir gestellten Aufgabe zu genügen, wenn ich nur auf diejenigen Eigenschaften und Methoden näher einging, welche zur Zeit für die analytische, und insbesondere organisch-synthetische Chemie, von größerer Bedeutung geworden sind, wenn ich ferner mich auf die Besprechung derjenigen Methoden beschränkte, deren Anwendung mir für die Mehrzahl der Fälle am zweckmäßigsten erschien und endlich diese nach meiner Ansicht empfehlenswerten Methoden bis in die kleinsten Einzelheiten, so ausführlich als irgend möglich behandelte.

Es mag manche vortreffliche Methode geben, welche hier nicht näher berücksichtigt wurde und doch in einzelnen Fällen vorteilhaft zur Anwendung gelangen würde; ich zog es aber vor, durch kurze Literaturangaben auf die seltener angewandten Methoden hinzuweisen, um nicht durch allzugroße Vermehrung des Inhalts, vereinzelter Fälle halber, die Auswahl der Methoden zu erschweren und so mehr Schaden als Nutzen zu stiften.

In fast allen Fällen hielt ich es für wünschenswert, in einigen Sätzen auszuführen, nach welcher Richtung die betreffende Eigenschaft bez. Methode bisher verwertet wurde; durch Literaturangaben über eine Anzahl der wichtigsten neueren Arbeiten auf jenem Gebiete setzte ich den Leser in den Stand, sich hierüber nähere Kenntnis zu verschaffen.

Beteiligungs-Gesuch.

Junger Chemiker (Apotheker), Dr. phil., Assistent, wünscht sich mit vorläufig ca. 30 Mille an einem **nachweislich rentablen** Unternehmen zu beteiligen. Ev. Ankauf nicht ausgeschlossen. Off. sub **V. 6464** an **Rudolf Mosse, Stuttgart** erbeten. [159]

Deutsches Schwamm-Import-Haus

J. Lorenz, Offenbach a. M.

Billigste und reellste Bezugsquelle in Schwämmen jeder Art. [158]

Muster-Sortimente 5—100 Mark.

Jute-Sackband,

4fach bis 6fach à 60 Pf. per Kilogr., 8fach bis 11fach à 65 Pf. per Kilogr.

Sackcordon,

gute, starke Qualität à 75 Pf. per Kilogr.

Plombenschnur

zum Zubinden der Säcke, welche plombiert werden sollen, à 100 Pf. per Kilogr.

Näh-Bindfaden

zum Zunähen der Säcke à 110 Pf. per Kilogr. liefern als Spezialität [188]

Brüder Holtschmidt, Braunschweig. 67.

Amylium aceticum

ca. 100 Centner zur successiven monatl. Abnahme gegen Kasse zu kaufen gesucht. — Offerten mit äußerstem Preise an **Rudolf Mosse, Berlin S. W.** unter Chiffre **J. O. 7240** erbeten. [157]

Japanlackfarbe,

peinture brillante du Japon, schützt Holz und Metalle gegen atmosphärische Einflüsse besser als Ölanstrich oder Lacküberzug. [113]

Societät Molijn & Co., Rotterdam.

Verlag von **Leopold Voss in Hamburg.**

Hohe Bleichen 34.

Soeben erschienen:

Grundzüge der Chemie.

Methodisch bearbeitet

VON

Prof. Dr. Rudolf Arendt.

Mit einer systematischen Übersicht der wichtigsten Mineralien und Gesteine und 180 Figuren im Text.

Fünfte, vermehrte und verbesserte Auflage.

1894. M 240.

„Universal“-Knet- und Misch-Maschine.

Patent Werner-Pfleiderer. [93]



Schutzmarke.

Beste Maschine für alle in der chemischen, pharmazeutischen und keramischen Industrie vorkommenden Mischungen, Knetungen, Malazierungen, Incorporierungen, Emulsionen etc.

Ferner Spezialitäten:

Walzwerke, Pressen, Pillenmaschinen, Siebmaschinen etc.

Werner & Pfleiderer,

Cannstatt — Berlin — Wien — Paris — London.

Pa, Referenzen. Patente in allen Ländern.

72 nur höchste Auszeichnungen. Chicago 1893: 2 Medaillen, 6 Diplome.

Prospekte gratis und franco. Versuche werden kostenlos vorgenommen.

Central-Blatt.

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie.

Redaktion: Professor Dr. Rudolf Arendt
in Leipzig-Gohlis, Sidonienstrasse 7, I.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Dr. G. BODLÄNDER in Clausthal i/H. — Dr. E. FROMM in Freiburg i. B. — Dr. HEFFELMANN in Dresden. — Prof. Dr. JANECEK in Agram. — Dr. RICH. JOS. MEYER in Berlin. — Dr. F. MUHLERT in Prag. — Prof. Dr. W. NERNST in Göttingen. — Prof. Dr. F. NIES in Hohenheim. — Prof. Dr. R. SACHSSE in Leipzig. — Dr. A. SAUER in Heidelberg. — Dr. V. WACHTER in Nördlingen. — Dr. A. WIETOL in St. Petersburg.

Verlag von LEOPOLD VOSS in HAMBURG, Hohe Bleichen 34.

LXV. Jahrgang (IV. Folge. VI. Jahrgang) Band II.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände.

Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben. Preis des Bandes 30 Mark.

Inhalt: Apparate. Clowes, Sicherheitslampe mit Wasserstoffzuführung zur Prüfung der Grubenwetter 641. — C. Bohn, Ein bequemer Heberansauger etc. 641. — Carl Schleicher u. Schüll, Extraktionshülsen für den Soxhlet'schen Ätherextraktionsapparat 641. — Glasätzflüssigkeit 641. — G. Nass, Einfache Vorrichtung zum Regulieren der Temperatur in Trockenkästen 642. — Ugo Milone, Modifikation des Fettextraktionsapparates von Tollens 642.

Allgemeine und physikalische Chemie. Henri Moissan, Neue Erscheinungen bei der Schmelzung und Verflüchtigung durch den elektrischen Bogen 643. — Berthelot, Substitutionen der an Stickstoff und Kohlenstoff gebundenen Alkoholradikale 643. — J. W. Brühl, Studien über Tautomerie 643. — Max Toepler, Bestimmung der Volumänderung beim Schmelzen für eine Anzahl von Elementen 646. — Harry C. Jones, Die Erniedrigung des Gefrierpunktes des Lösungsmittels durch Elektrolyte 646. — Johannes Nisius, Über spezifisches Gewicht und Dichte 647. — Berthelot, Grenzen der Elektrolyse 647. — E. Mathias, Spezifische Wärme der flüssigen, schwefigen Säure 647. — B. Moore, Beziehung zwischen der Oberflächenspannung und dem osmotischen Druck von Lösungen 647.

Anorganische Chemie. A. Gureman, Zur Kenntnis der Elektrolyse der Nitrosylschwefelsäure in schwefelsaurer Lösung 648. — J. C. Cain, Die Einwirkung von Chlor auf Phosphoniumjodid 648. — Karl Seubert u. R. Rohrer, Über die Einwirkung von Ferri-sulfat auf Jodkalium etc. 648. — H. Aretowski, Unters. über die Flüchtigkeit des Quecksilberchlorides 649. — Arthur Rosenheim, Über schwefelmolybdänsäure Salze 650. — F. Foerster, Über die chemische Natur der Metalllegierungen 651.

Organische Chemie. M. Weinig, α -Brompropionsäure 652. — Mehmed Ariff, Über α - β -Dibromisovaleriansäure 653. — M. Weinig, Über Dimethakrylsäure 653. — H. Kirchhoff, Disubstituierte Bernsteinsäuren 653. — Berthaud de St. J. van der Riet, Über gechlorte Bernsteinsäuren etc. 654. — J. B. Cohen, Konstitution der Säureamide 655. — C. Lintner jun., Die Kohlehydrate der Bierwürze etc. 655. — Rudolf Hefelmann, Zur Beurteilung rechtsdrehender Blütenhonige 656. — G. Cuneo, β -Phenyl- γ -methylhydantoin 656. — F. von Heyden Nachfolger, über die synthetische Darstellung von Saligenin 657. — D. Vorländer, Über Äthylenerster zweibasischer Säuren und Phenole 657. — E. Knoevenagel, 1,5-Diketone 659. — C. Glücksmann, Verbindungsfähigkeit der Blausäure mit Benzaldehyd 663. — Rud. Tambach, Thiohydantoinessigsäure etc. 664. — Charles Lepierre, Analyse eines havarierten Käses 664.

Analytische Chemie. C. A. Lobry de Bruyn, Das Oleorefraktometer in der Butteranalyse 665. — C. Kippenberger, Ein einfacher Apparat für gasanalytische Zwecke 665. — H. Thomälen, Über die von Büdoff empfohlenen Methoden der quantitativen Analyse durch Elektrolyse 666. — Robert Sachsse u. Arthur Becker, Die Aufschliessung von Silikaten durch Eisenoxydul etc. 667. — H. Schweitzer u. E. Lungwitz, Neue Methode der Kalibestimmung 667. — William Crookes, Die Trennung der seltenen Erden 668. — La Réole u. Dupin, Zur Prüfung der Vaseline 668. — Fernaud Gaud, Bestimmung des Traubenzuckers 668. — E. Beckmann, Über Milchanalyse 668. — C. A. Lobry de Bruyn, Die Brüllé'sche Methode zur Unters. von Butter 668. — A. N. Nahm, Neue Methode zur Bestimmung des Fettgehaltes der Milch 669. — Rudolf Hefelmann, Die polizeiliche Kontrolle des Verkehrs mit Schweinefett 670. — Walter Colquhoun, Bestimmung von Harnstoff 671. — H. Beckurts, Wertbestimmung narkotischer Extrakte 671. — L. Medicus u. H. Trilllich, Die Methoden der Unters. der Kaffeesurrogate 671. — M. Deltour, Chemische Analyse des Honigs 672. — C. Glücksmann, Über die Methoden der quantitativen Blausäurebestimmung in den officinellen Wässern 672.

Namenregister.

Arctowski, H. 649.	Cuneo, G. 656.	Knoevenagel, E. 659.	Rohrer, R. 648.
Ariff, M. 653.	Deltour, M. 672.	Lepierre, C. 664.	Rosenheim, A. 650.
Becker, A. 667.	Dupin 668.	Lintner jun., C. 655.	Sachsse, R. 667.
Beckmann, E. 668.	Foerster, F. 651.	Lungwitz, E. 667.	Schleicher, C. u. Schüll, 641.
Beckurts, H. 671.	Gaud, F. 668.	Mathias, E. 647.	Schweitzer, H. 667.
Berthelot 643. 647.	Glücksmann, C. 663.	Medicus, L. 671.	Seubert, K. 648.
Bohn, C. 641.	672.	Milone, U. 642.	Tambach, R. 664.
Brühl, J. W. 643.	Gurcman, A. 648.	Moissan, H. 643.	Thomälen, H. 666.
Bruyn, C. A. L. de 665.	Hefelmann, R. 656.	Moore, B. 647.	Toepler, M. 646.
668.	670.	Nahm, A. N. 669.	Trilllich, H. 671.
Cain, J. C. 648.	Heyden Nachflg., F. v.	Nass, G. 642.	Vorländer, D. 657.
Clowes 641.	657.	Nisius, J. 647.	Weinig, M. 652. 653.
Cohen, J. B. 655.	Jones, H. C. 646.	Réole, La 668.	
Colquhoun, W. 671.	Kippenberger, C. 665.	Riet, B. de St. J. van	
Crookes, W. 668.	Kirchhoff, H. 653.	der 654.	

Alleinige Inseraten-Annahme
bei **Rudolf Mosse**
Annoncen-Expedition
für sämtliche Zeitungen
Deutschlands u. d. Auslands.

Hamburg, Berlin, Breslau, Chemnitz, Cöln a. Rh., Dresden, Frankfurt a. M., Leipzig, Magdeburg, Mannheim, München, Nürnberg, Prag, Stuttgart, Wien, Zürich, London.

Anzeigen.

Insertions-Gebühren

für die

60 mm breite Petitzeile
20 Pfennige.

Verlag von FERDINAND ENKE in SUTTGART.

Soeben erschienen:

[160

Bender, Dr. u. Erdmann, Dr. Chemische Prä-

paratenkunde. Zwei Bände. Band II: Anleitung zur Darstellung organischer Präparate von Dr. Hugo Erdmann. Mit 41 Abbildungen. gr. 8. geh. M. 14.—

Platinschmelze und Platinaffinerie

der Tentelw'schen chemischen Fabrik bei St. Petersburg. [140

Chemisch reines Platin in Barren, Blech, Draht (hart oder weich), Tiegel, Schalen. Konzentrationsgefäße für Schwefelsäure und sonstige Geräte, auch nach Zeichnung.

Platinbruch wird in Zahlung genommen. — Adresse:

Tentelw'sche chemische Fabrik, St. Petersburg.

Verlag von Leopold Voss in Hamburg, Hohe Bleichen 34.

Zeitschrift für anorganische Chemie.

Herausgegeben von G. Krüss. Probenummer gratis in den Buchhandlungen.

Chemisches Central-Blatt.

1894 Band II.

Nr. 15.

10. Oktober.

Apparate.

Clowes, *Sicherheitslampe mit Wasserstoffzuführung zur Prüfung der Grubenwetter*. Der Vf. hat (92. II. 21. 193) eine Sicherheitslampe beschrieben, die mit komprimiertem Wasserstoff oder mit Öl gespeist werden kann und, wenn man die Ölf Flamme abstellt und nur die Wasserstofflamme brennen läßt, schon sehr geringe Gehalte an Grubengas durch die Verlängerung der Flamme anzeigt. Diese Lampe, deren englisches Patent (93. II. 126) beschrieben ist, wird durch Zeichnungen in der vorliegenden Quelle erläutert. Dieselbe ist von LENOIR und FÖRSTER in Wien IV, Waaggaße 5, zu beziehen. (Österr. Z. Berg.-Hütt. 42. 397—99. 18/8.) BODL.

C. Bohn, *Ein bequemer Heberansauger und eine Vorrichtung zur sicheren Übertragung selbst der kleinsten Tröpfchen*. (Fig. 44 S. 642.) Über das Ausflusssende des Hebers wird ein konischer Gummischlauch gezogen, welcher an der engsten Stelle 1 mm, an der weitesten 20 mm weit ist und deshalb über alle Röhren paßt. An dem Gummischlauche hängt ein Glaskolben mit seitlichem in den Hals eingeschmolzenem Glasrohr, das mit einem Gummiball verbunden ist. Man preßt durch Zusammendrücken des Balles die Luft aus demselben und bewirkt, indem man den Ball sich ausdehnen läßt, Ansaugen der Fl. Sowie die Fl. in den Kolben tritt, zieht man den Ansauger schnell vom Heber ab. — Der Gummiball kann zum Aufsaugen verschütteter Quecksilbertröpfchen dienen, indem man denselben mit einem kapillar ausgezogenen Glasrohr verbindet und als Sauger benutzt, wodurch auch kleinste Tröpfchen angesaugt werden. Der Heberansauger ist von E. LEYBOLD's Nachfolger in Köln zu beziehen. (Chem.-Ztg. 18. 1278—79.) BODLÄNDER.

Carl Schleicher u. Schüll, *Extraktionshülsen für den Soxhlet'schen Ätherextraktionsapparat*. Dieselben (Fig. 45 S. 642) sind aus bestem, fettfreiem Filtrierpapierstoff ohne Klebmittel und aus einem Stück geformt. Mit denselben wird durchaus vermieden, daß Spuren der zu extrahierenden Substanzen in den Äther gelangen; der Äther selbst hebert sich leicht und vollkommen aus den Hülsen ab, und können sie wiederholt gebraucht werden. Diese Hülsen werden in Holzkistchen mit Schieberdeckel (enthaltend 25 Stück sauber verpackt) zu M. 5,25 in den Handel gebracht. (Ankündigung vom Vf. mitgeteilt.) ARENDT.

Glasätzflüssigkeit. In $\frac{1}{2}$ l destillierten W. werden 36 g Fluornatrium gelöst und dann der Lsg. 7 g Kaliumsulfat zugesetzt. Außerdem l. man 14 g Chlorzink in $\frac{1}{2}$ l dest. W. und gießt in die Lsg. 65 g konz. Salzsäure. Diese Lsgg. können in gewöhnlichen Glasflaschen aufbewahrt werden. Zum Gebrauche mischt man gleiche Raumteile dieser beiden Fl. zusammen und setzt der Mischung, um die Schriftzüge beim Schreiben sehen zu können, einige Tropfen chinesischer Tusche zu. Zum Mischen der beiden Fl. eignet sich am besten ein Paraffinwürfel, in welchem man eine hinreichend große Aushöhlung mit einem Messer gemacht hat. Diese Glasätzflüssigkeit besitzt den Vorzug, daß man mit ihr die feinsten Haarstriche auf Glasätzen kann. (Centralztg. f. Optik u. Mechanik 15. 57; Z. physik.-chem. Unterr. 7. 304.)

ARENDT.

G. Nass, *Einfache Vorrichtung zum Regulieren der Temperatur in Trockenkisten*. Um die Temperatur in Luftbädern und Trockenkisten zu regulieren und konstant zu halten, wird der Gaszuführungsschlauch mit einem **HOFMANN'schen** Quetschhahn versehen, auf dessen Schraubenkopf ein stärkerer Draht von etwa 2 mm Durchmesser und etwa 10 cm Länge aufgelötet wird. Auf der oberen Platte des Quetschhahnes befestigt man einen Kreis aus Kartonpapier, in den man eine beliebige Anzahl von Durchmessern gezogen hat, die man zweckmäÙig mit fortlaufenden Nummern versieht (s. Fig. 46). Durch Drehen an dem aufgelöteten Draht lässt sich die Gaszufuhr ziemlich genau regulieren. — Die Vorteile dieser kleinen Vorrichtung scheinen dem Referenten insofern zweifelhaft, als dieselbe den Beobachter nicht von dem häufig schwankenden Gasdrucke unabhängig macht. (Z. angew. Ch. 1894. 517. 1/9. [Juli.] Charlottenburg.) MEYER.

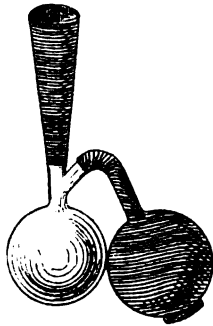


Fig. 44.

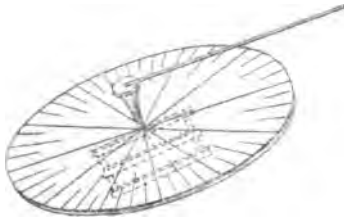
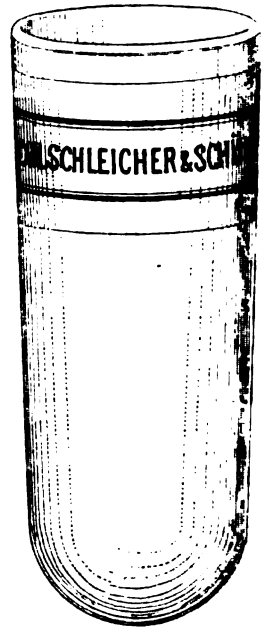


Fig. 46.



Natürl. Größe.
Fig. 45.

Ugo Milone, *Modifikation des Fetteextraktionsapparates von Tollens*. Die Röhre *A* des Apparates (Fig. 47 S. 643) ist 25 cm lang u. 5 cm breit, *B* ist 17 cm lang und 3 cm breit. *B* ist unten überbunden mit einem Stückchen Zeug, durch dessen Mitte das heberförmige Rohr *D* geführt ist. Auf dieses Filter wird etwas entfettete Watte und dann die zu extrahierende Substanz gebracht, deren Oberfläche dann ebenfalls mit einer Schicht Watte bedeckt wird. Der Kolben *E*, in welchem der Ä. zum Sd. erhitzt wird, hat einen Inhalt von 60 ccm. Das Spiel des Apparates ist sonst verständlich. Die aus dem Kolben *E* entweichenden Ätherdämpfe treten durch die beiden Öffnungen in den Röhren *B* und *C* in den Kühler, und der kondensierte Ä. fließt dann auf die Substanz zurück und tropft von dann aus wieder in den Kolben *E*. Das heberförmige Rohr *D* dient eigentlich nur als Sicherheitsvorrichtung für den Fall, daß der Druck des Ätherdampfes in *E* groß genug ist, um das Abtropfen des

Ä. zu verhindern. Der Ä. sammelt sich in diesem Falle in *B* an und wird endlich durch den Heber abgesaugt. (Bolletino della Soc. di Naturalisti in Napoli [1.] 8. 1—3; Sep. v. Vf.) SACHSSE.

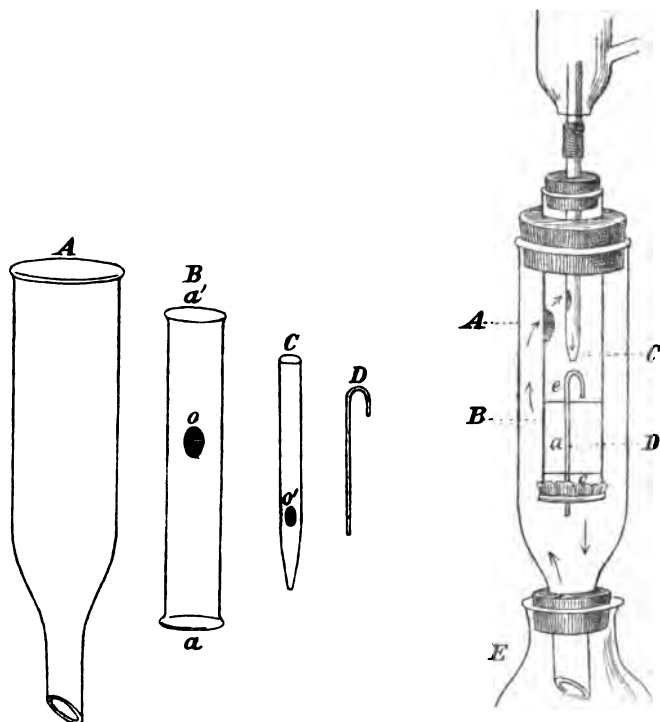


Fig. 47.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Henri Moissan, *Neue Erscheinungen bei der Schmelzung und Verflüchtigung durch den elektrischen Bogen*. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] 11. 822—28. — C. 93. II. 410.) ARENDT.

Berthelot, *Substitutionen der an Stickstoff und Kohlenstoff gebundenen Alkoholradikale*. Bemerkungen zu einer Mitteilung von C. MATIGNON (S. 355) unter gleicher Überschrift. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] 11. 878—79. — C. 94. II. 358.) ARENDT.

J. W. Brühl, *Studien über Tautomerie. I. Abhandlung*. Die Frage nach dem Wesen der Tautomerie, resp. nach der Existenz tautomerer Körper überhaupt läßt sich am besten durch spektrometrische Unterss. entscheiden. Der Vf. bezeichnet als *Ketoformen* oder *ketisierte Formen* Verbb. mit der Gruppe $\text{HC}\cdot\text{CO}$, als *enolisierte Formen* oder *Enolformen* solche mit der Gruppe $\text{O}:\text{C}(\text{OH})$. Von gemischten Formen würden z. B. solche mit zwei Ketomethin- und einem Vinylalkoholrest als Di-ketoenolformen zu bezeichnen sein. Die Refraktionsausdrücke $\left(\frac{n^2-1}{n^2+2}\right) \frac{P}{d}$ und $(n-1) \frac{P}{d}$ geben eine fast immer unzweifelhafte Entscheidung, ob ein Körper zu

der einen oder der anderen Gruppe gehört, sie lassen aber häufig bei der Entscheidung im Stich, ob durch Temperaturänderung ein Übergang einer Ketoform in eine Enolform stattfindet, da auch, ohne daß ein solcher Übergang stattfindet, beide Refraktionsausdrücke bei wechselnder Temperatur inkonstant sind. Hier giebt eine Vergleichung des Verhaltens beider Ausdrücke bei Temperaturänderung Aufschluß und noch mehr das Verhalten der Dispersionskonstante $\left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} - \frac{n_1^2 - 1}{n_1^2 + 2} \right) \frac{P}{d}$.

Diese, die gegen Strukturveränderungen überempfindlich ist, ist von der Temperatur nur sehr wenig abhängig, und wenn dieselbe bei wachsender Temperatur unverändert bleibt, so ist es sicher, daß die Struktur der fraglichen Verb. keine Änderung erleidet.

Es werden für 42 Körper, die Keto- oder Enolgruppen enthalten, die Darstellungsweisen und Eigenschaften, namentlich die Dichte bei 20° und der Beobachtungstemperatur und die Brechungsindizes für die Farben Li, H_a, Na, Ti, H_β u. H_γ, mitgeteilt und die aus diesen Daten berechneten Ausdrücke für die Molekularvolume und die spezifische und molekulare Refraktion und Dispersion. Bei *stellungs-isomeren Verbindungen* zeigte sich eine große Unempfindlichkeit der Molekularrefraktion gegen strukturelle Verschiedenheit, und dies gilt auch für aromatische KW-stoffe. Von *sättigungsisomeren Verbindungen* haben ausnahmslos die Äthylenbindungen enthaltenden Körper größere Molekularrefraktion, und die Differenzen zwischen zwei Sättigungsisomeren sind fast immer die gleichen. Bei der Molekulardispersion ist der Unterschied der Äthylenbindungen enthaltenden Körper gegen die Sättigungsisomeren immer positiv, aber von sehr wechselndem Werte. Als echte Ketone erwiesen sich *Diäthyl-* und *Dipropylketon*, *Acetophenon*, *Diacetyl*, *Acetylpropionyl* und *Acetonylacetol*. Ähnlich wie früher für den Acetessigester ergab sich auch für die *Brenztraubensäure* u. die *Lävulinsäure*, daß dieselben als Acetameisensäure und Acetpropionsäure aufzufassen und echte Ketonsäuren sind. Auch die einfach und zweifach alkylierten Derivate des Acetessigesters sind ebenso wie dieser selbst echte Ketonsäureester und zeigen keine Andeutung einer Umwandlung in die Enolform. Es geht dies aus der Molekularrefraktion folgender Verbb. hervor:

Acetessigsäures Methyl und *Äthyl*, *methylacetessigsäures Äthyl*, *dimethylacetessigsäures Methyl*, *äthylidenacetessigsäures Äthyl*, *äthylacetessigsäures Äthyl*, *allylacetessigsäures Äthyl*, *diäthylacetessigsäures Äthyl* und *diallylacetessigsäures Äthyl*. Während die Einführung der positiven Alkylgruppen den Ketoncharakter des Acetessigesters nicht verändert, findet Tautomerisation statt, wenn die negativen Carboxäthylgruppen eingeführt werden. Es verhält sich das durch Einw. von Chlorkohlensäureester auf Natriacetessigester dargestellte Prod. in bezug auf die Refraktionskonstante wie eine Oxycrotonsäureverb. und ist als *β-oxycarbäthoxyl-αβ-crotonsäures Äthyl* zu bezeichnen. Bei steigender Temperatur steigt die Molekularrefraktion; dies kann aber nicht von einer Umlagerung der Enolform in die Ketonform herrühren, da diese Umlagerung ein Fallen der Molekularrefraktion verursachen müßte, und da ferner die Molekulardispersion unverändert bleibt. Auch die monalkylierten Acetessigester reagieren bei Einw. von Chlorkohlensäureester auf ihre Natriumverbb. als Oxycrotonsäurederivate, was durch Beobachtungen am *α-methyl-* und *α-äthyl-β-oxycarbäthoxyl-αβ-crotonsäurem Äthyl* festgestellt wurde. Der durch Einw. von NH₃ auf Acetessigester entstehende Körper enthält nach seinem optischen Verhalten jedenfalls keine Ketongruppe, sondern besitzt sogar eine stärkere Molekularrefraktion, als für die Crotonsäureform sich berechnen läßt; er ist demnach als *β-Aminocrotonsäureester* aufzufassen. Daß die Einführung negativer Gruppen in tautomerisierbare Verbb. die Enolisierung begünstigt, wurde durch Beobachtungen am *Oxoessigester* erwiesen, der nicht in der Ketonform besteht, sondern als Oxyfumar- oder Oxy-

maleinsäureester. Die *neutralen und sauren Ester der Bernsteinsäure, Methylbernsteinsäure, Malonsäure und Chlormalonsäure* sind als gesättigte Verbb. der Ketoform ohne Spur einer Tautomerisierung charakterisiert. Der durch Einw. von Chloracetyl auf Natriummalonester erhaltene *Acetylmalonensäureester* ist nicht in der Ketoform beständig, sondern erlangt durch Tautomerisation eine Äthylenbindung; ebenso erhält der *Diäcetylmalonensäureester* zwei Äthylenbindungen. Dagegen besteht der *Acetyl-äthylmalonester* in der Ketoform, wahrscheinlich weil der enolisierenden Wirkung der Acetylgruppe durch die positive Äthylgruppe Widerstand geleistet wird. Das *Acetylaceton* stellt bei gewöhnlicher Temperatur ein Dienol dar; eine Umwandlung desselben in ein Keton durch Temperatursteigerung konnte der Vf. im Gegensatz zu PERKIN nicht nachweisen. Das *Methyläthylaceton* ist weder ein Diketon, noch ein Dienol, sondern ein Ketenol der Formel $\text{CH}_3\text{C}(\text{OH}) : \text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$. Bei Temperatur-

steigerung findet, wie aus dem Fallen der Refraktions- und Dispersionskonstanten mit steigender Temperatur hervorgeht, bei diesen Verbb. thatsächlich eine allmähliche Ketisierung statt. Das *Diäcetylaceton* ist nach PERKIN's Beobachtungen ein Trienol der Formel $\text{CH}_3 : \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_3$, welches wahrscheinlich beim Erwärmen allmählich ketisiert wird. Der *Diäcetylaceton* ist bei gewöhnlicher Temperatur nach PERKIN's Beobachtungen ein Dienol. Es ist möglich, daß einen ähnlichen enolisierenden Einfluß wie die negativen Carbäthoxyl- und Acylgruppen auch die äthylenisch gebundenen C-Atome ausüben, und daß sich hieraus die starke Molekularrefraktion und -dispersion des *Mesityloxyds* und des *Phorons* erklärt. Der *Acetondicarbonsäureester* verhält sich spektrometrisch wie eine echte Ketonverb. der Formel $\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$, was aus chemischen Gründen auch durch v. PECHMANN angenommen worden war. Es sind also die an verschiedenen C-Atomen hängenden Carboxäthylgruppen nicht stark genug, um im Verein mit dem mittleren Carbonyl eine Tautomerisation zu ermöglichen, während, wenn zwei Carbäthoxyle an das nämliche C-Atom gekettet sind, wie im Acetmalonester Enolisierung eintritt. In noch stärkerem Grade als für das Acetylaceton war für das *acetonoxyalsäure Äthyl* die Dienolform zu erwarten, und dies wurde in der That durch das spektrometrische Verhalten bestätigt; eine Ketisierung bei Temperatursteigerung kann für diese Verb. nicht nachgewiesen werden. Wegen der stärker sauren Natur der Ameisensäure gegenüber der Essigsäure ist der Formylsäureester nicht wie der Acetessigester eine Ketoverb., sondern ein Oxymethylderivat mit der Gruppe $\text{HC}(\text{OH}) : \text{C}$. Es wurde dies durch spektrometrische Vergleichung des *Benzoylformylsäureäthers* mit dem *phenylsäure Äthyl* und dem *benzoylameisensäuren Äthyl* festgestellt. Auch der durch Einw. von Ameisensäureester und Natrium auf Campher dargestellte Formylcampher, resp. der *Methyl- und Äthylformylcampher* sind sicher keine gesättigten Formylverbb., sondern sehr wahrscheinlich Oxymethylenverbb. Die starke Refraktion u. Dispersion lassen es sogar möglich erscheinen, daß bei der Bildung dieser Verbb. eine Bindungsverschiebung auch im Kern des Camphers unter Entstehung einer Äthylenbindung stattfindet. Wie die Molekularrefraktion des *äthylcamphocarbonsäuren Äthyls* bestätigte, verhalten sich der Camphocarbonsäureester und seine sämtlichen Derivate analog dem Acetessigester und dessen Abkömmlingen. Die freien Ester sind echte Ketonsäureverbb.; dieser Charakter wird durch Alkylierung nicht geändert, wohl aber durch Einführung von Carbäthoxyl. — Das spektrometrische Verhalten der *Pyrotritaräure* charakterisiert dieselbe als eine Dimethylfurfurancarbonsäure.

Aus den vorliegenden Unters. ergibt sich, daß die Hypothese von LAAR insofern keine Bestätigung gefunden hat, als kein Fall beobachtet wurde, in welchem man zweifelhaft sein konnte, welche der beiden möglichen Formen, die Ketoform oder die Enolform, vorliege. Eine Oszillation zwischen beiden Formen findet also nicht statt, vielmehr gehört jede Verb. entweder zu dem einen oder dem anderen

Typus. Die Tautomerie besteht in einer gegenseitigen Umwandlungsfähigkeit isomerer labiler Formen für sich oder in den Derivaten u. unterscheidet sich hierdurch von der Isomerie, bei der eine solche Umwandlung, z. B. von Propyl- in Isopropylverb. nicht vorkommt. Andererseits ist auch die Annahme von NEF als widerlegt zu betrachten, daß Tautomerie überhaupt nicht existiere und daß alle Diketone, Ketonsäuren etc. Hydroxylverb. sind. Es lassen sich aus den bisherigen Ergebnissen gewisse allgemeine Regeln ableiten, die eine Vorausbestimmung des tautomeren Zustandes vieler hierher gehöriger Verb. gestatten. (J. pr. Chem. [2.] 50. 119 bis 221. 9/8. Heidelberg.)

BODLÄNDER.

Max Toepler, *Bestimmung der Volumänderung beim Schmelzen für eine Anzahl von Elementen*. Zum Ausdruck der Volumänderung wählte der Vf. eine Zahl k , welche angibt, um wieviel Kubikzentimeter sich ein Gramm der einzelnen Elemente beim Schmelzen ausdehnt oder zusammenzieht. Die Bestimmungen dieser Zahl erfolgten dilatometrisch, je nach den Umständen mit oder ohne Anwendung von Sperrflüssigkeit. Wo eine starke Volumveränderung schon unterhalb des F. einsetzte, wurde die Ausdehnungskurve der festen Substanz in ihrem normalen Teile bis zum F. verlängert, u. die gesuchte Volumänderung wurde durch Best. des Sprunges von der verlängerten Kurve bis zur Kurve der geschm. Substanz bestimmt. Es beträgt für:

	Na	Al	S	K	Zn	Se	Br
k	0,0264	0,019	0,0287	(0,030)	0,010	(0,018)	0,0511
%	2,5	4,8	5,5	2,5	—	—	—

	Rb	Cd	Sn	Sb	Te	J	Tl	Pb	Bi
k	0,014	0,0064	0,0039	0,0222	0,0123	0,0434	0,0027	0,0034	—0,0034
%	—	5,2	2,8	1,4	—	21,1	3,1	3,7	—3,27.

Die in der dritten Reihe angegebenen Prozentzahlen drücken das prozentische Verhältnis der Volumänderung beim Schmelzen zum Volum im festen Zustande aus. Die Zahlen von Kalium und Selen sind nicht direkt, sondern durch Extrapolation ermittelt, weil eine direkte Ermittlung der Volumänderung beim Schmelzen wegen der schon vor dem F. eintretenden Zustandsänderung der beiden Elemente nicht vergleichbare Zahlen geliefert hätte. Beim Tellur zeigt sich, ebenso wie beim Schwefel, beim Abkühlen der geschmolzenen Substanz vor dem Erstarren eine Unregelmäßigkeit in der Volumänderung, die in beiden Fällen auf die intermediäre Bildung einer amorph plastischen Modifikation zurückzuführen ist. — Beim Vergleich der erhaltenen Werte der Volumänderung beim Schmelzen mit den Atomgewichten ergibt sich, daß der Wert der Konstanten innerhalb jeder Gruppe des natürlichen Systems (z. B. vom Natrium zum Silber, vom Phosphor zum Wismut) mit steigendem Atomgewicht zunimmt. Die Konstante ist eine ausgesprochen periodische Funktion der Atomgewichte, und die Periode entspricht den sonst bekannten periodischen Änderungen der Eigenschaften der Elemente, namentlich denen der Atomvolumina. Die Kurven der Ausdehnungskoeffizienten der Elemente in fester Form und ihrer Volumänderung beim Schmelzen sind einander äußerst ähnlich, so daß man zwischen beiden Eigenschaften eine bestimmte Abhängigkeit annehmen muß. (WIEDEMANN'S ANN. 53. 343—78.)

BODLÄNDER.

Harry C. Jones, *Die Erniedrigung des Gefrierpunktes des Lösungsmittels durch Elektrolyte*. Gegen Einwände von KOHLBAUSCH verteidigt der Vf. die Zuverlässigkeit seiner früheren Beobachtungen und sucht namentlich festzustellen, daß sein Thermometer dieselbe Temperatur angenommen hatte wie die Lag. Bei den von LOOMIS untersuchten Substanzen ist die chemische Reinheit und die Richtigkeit der Titerstellung nicht genügend sicher gestellt. (WIEDEMANN'S ANN. 53. 392—95. Leipzig. Phys.-chem. Lab.)

BODLÄNDER.

Johannes Nisius, *Über spezifisches Gewicht und Dichte*. Vf. macht auf die Beziehungen zwischen D. (spez. Gew.) u. Dichte von Fll. aufmerksam u. hält die Angaben für die letztere für wertvoller, als von D. Die Grundgleichung für die Dichte $\frac{m}{v(t)} = d(t)$ wird fälschlich auch angewandt für D. Handelt es sich nur um rela-

tive Bestimmungen, z. B. um Relationen zwischen den spezifischen Gewichten $s\left(\frac{t}{t}\right)$ verschiedener Körper, so ist der Fehler ohne jede praktische Bedeutung, da er die Resultate nicht beeinflusst. So konnte z. B. FLEISCHMANN bei der Ableitung seiner

Formeln ruhig die nicht ganz korrekte Formel $s\left(\frac{15^\circ}{15^\circ}\right) = \frac{m}{v(15^\circ)}$ zur Vereinfachung der Rechnungen benutzen und dennoch die Konstanten völlig korrekt erhalten, weil sie eben nichts ist, als der Ausdruck für eine Beziehung des spezifischen Gewichtes $s\left(\frac{15^\circ}{15^\circ}\right)$ des W. = 1, des Milchfettes 0,930, der fettfreien Trockensubstanz 1,601. Bei allen absoluten Bestimmungen jedoch giebt die inkorrekte Gleichung

$s\left(\frac{t}{t}\right) = \frac{m}{v(t)}$ auch inkorrekte Resultate. Nimmt man z. B. als Mittelwert für D_{15}^{16} der Milch den Wert 1,0315 an, also $s\left(\frac{15^\circ}{15^\circ}\right) = 1,0315$, so wiegt 1 l Milch

durchaus nicht 1,0315 kg. Dies wäre nur der Fall, wenn $s\left(\frac{15^\circ}{4^\circ}\right) = 1,0315$ als $d(15^\circ) = 1,0315 \frac{g}{ccm}$ wäre. Nun entspricht aber, wie Vf. in einer Tabelle zeigt,

dem Werte $s\left(\frac{15^\circ}{15^\circ}\right) = 1,0315$ der Wert $s\left(\frac{15^\circ}{4^\circ}\right) = 1,0306$, $d(15^\circ) = 1,0306 \frac{g}{ccm}$,

d. h. 1 l Milch wiegt 1,0306 kg. Man rechnet also nach den üblichen Tabellen auf 1 Million Liter Milch stets 900 kg, d. h. fast 0,1% zuviel. (Milch-Ztg. 23. 441—44. Königsberg.)

PROSKAUER.

Berthelot, *Grenzen der Elektrolyse*. (Ann. Chim. Phys. [7.] 3. 138—144. — C. 94. I. 998.)

NERNST.

E. Mathias, *Spezifische Wärme der flüssigen, schwefligen Säure*. Vf. findet für diese Größe die Gleichung:

$$m = 0,317\,12 + 0,000\,3507\,t - 0,000\,006\,762\,t^2$$

innerhalb der Grenzen -20° bis $155,5^\circ$ (kritische Temperatur) gültig; die Messung geschah durch kalorimetrische Unters. des in einem starkwandigen Rezipienten eingeschlossenen Gases. Vf. beabsichtigt, in ähnlicher Weise fl. CO₂ zu untersuchen. (C. r. 119. 404—407.)

NERNST.

B. Moore, *Beziehung zwischen der Oberflächenspannung und dem osmotischen Druck von Lösungen*. Um die Existenz des osmotischen Druckes zu erklären, nimmt Vf. an, daß die halbdurchlässigen Wände aus vielen feinen Kapillaren bestehen; bedeutet r den Radius einer solchen, I_1 und I_2 die Oberflächenspannungen von Lösungsmittel und Leg., so müssen die Kapillarkräfte mit der Intensität $(I_1 - I_2)2\pi r$ wirksam sein (vorausgesetzt, daß beide Fll. in der Kapillare sich berühren und keine die andere daraus verdrängt! D. Ref.). Vf. macht nun die Annahme, daß diese Kräfte den osmotischen Druck veranlassen, woraus unmittelbar aus den bekannten Gesetzen des letzteren folgende Folgerungen fließen: 1. Die Oberflächenspannung von Legg. muß größer sein als die des reinen Lösungsmittels. — 2. Die Oberflächenspannung muß der aufgelösten Molekülnzahl proportional entsprechend anwachsen. —

3. Äquimolekulare (isosmotische) Lsgg. müssen gleichen osmotischen Druck besitzen.
 — 4. Die Unterschiede der Oberflächenspannung von Lsg. u. Lösungsmittel müssen unabhängig von der Natur des letzteren sein.

Experimentelle Daten, die zu Gunsten dieser Sätze sprechen, hat Vf. nicht beigebracht (hingegen ließen sich viele Beobachtungen anführen, die ganz entschieden dagegen sprechen. D. Ref.). (Philos. Mag. [5.] 38. 279—85.) NERNST.

Anorganische Chemie.

A. Gurcman, Zur Kenntnis der Elektrolyse der Nitrosylschwefelsäure in schwefelsaurer Lösung. (Mitgeteilt von L. MARCHLEWSKI.) Zur Elektrolyse gelangten zwei verschiedene Lsgg. von Nitrosylschwefelsäure, von denen die eine durch Behandlung einer Schwefelsäure vom D. 1,837 mit N_2O_5 -Gasen, die andere einer solchen vom D. 1,65 hergestellt wurde. Die so erhaltenen Nitrosen können als Typen verschiedener Stabilität angesehen werden. Während

Nitrosylschwefelsäure in konz. Säuren sehr beständig ist, nimmt ihre Stabilität in Säuren, deren D. kleiner ist als 1,65, nach LUNGE bedeutend ab. Zur Elektrolyse dienten vier Akkumulatoren. Strom: 4 Volt und bis 0,1 Amp. Der nebenbei abgebildete Apparat ist ohne weiteres verständlich (Fig. 48). 1. Elektrolyse der konz. Nitrose (H_2SO_4 1,837). Am negativen Pol entwickelt sich Stickoxyd neben Wasserstoff, Stickstoff und Stickoxydul, am positiven Sauerstoff. Mit der Dauer der Elektrolyse nimmt die Menge des abgeschiedenen NO allmählich ab. Nach dem Aufhören der Gasentwicklung enthält die rückständige Säure trotzdem noch fast reine Nitrosylschwefelsäure, was Vf. daraus erklärt, daß das negative Ion der Nitrosylschwefelsäure, die Gruppe SO_4 , zum positiven Pol wandert, sich dort in SO_3 und O spaltet, welch letzterer einen Teil der Nitrosylschwefelsäure zu Salpetersäure oxydiert. Diese wird dann durch einen Teil des primär gebildeten Stickoxydes zu salpetriger Säure reduziert, so daß die Bedingungen zur Regenerierung der Nitrosylschwefelsäure gegeben sind. An N und NO wurden ca. 16% gebildet. 2. Elektrolyse der Nitrose aus Schwefelsäure vom D. 1,65. Die Zersetzungsprodukte sind dieselben. Auch hier wird mit der Dauer der Elektrolyse die Menge des in der Zeiteinheit abgeschiedenen Stickoxydes immer geringer. Die rückständige Säure enthielt keine salpetrige Säure mehr; das abgeschiedene NO war also bei dieser Nitrose nicht im stande, der oxydierenden Wirkung des abgeschiedenen Sauerstoffes in seiner reduzierenden Rolle Schritt zu halten. An N und N_2O wurden 25,3% gebildet. (Z. angew. Ch. 7. 161—66. 6/9. [2/8.] Lüttich. Univ.-Lab.)

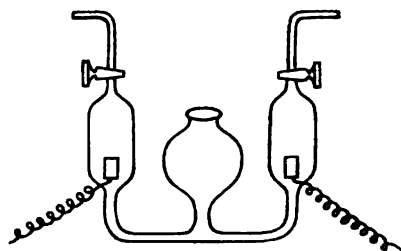


Fig. 48.

Meyer.

J. C. Cain, Die Einwirkung von Chlor auf Phosphoniumjodid. Es entsteht hierbei ein in Wasser unl. roter Körper, der ein Gemisch von amorphem Phosphor mit festem Phosphorwasserstoff ist. (Chem. News 70. 80—71. 17/8.) BODL.

Karl Seubert und R. Bohrer, Über die Einwirkung von Ferrisulfat auf Jodkalium und Jodwasserstoff. In früheren Abhandlungen haben SEUBERT u. DORRER (94. I. 194. 408) die Einw. von $FeCl_3$ auf KJ und HJ in ihrer Abhängigkeit von Zeit, Masse der auf einander wirkenden Stoffe, Verdünnung und Temperatur untersucht; die vorliegende Arbeit behandelt die Frage, ob und in welcher Weise die Rk.

durch die Natur der an das Eisen gebundenen Säure beeinflusst wird. Es wurde deshalb diesmal mit dem Sulfat gearbeitet. Unter der Annahme, daß der theoretisch vollständige Verlauf der Rk. wie beim Chlorid entsprechend der Gleichung:



erfolge, wurde zunächst der Einfluß der Zeit auf den Verlauf der Reaktion in verschiedenen Verhältnissen der wirkenden Massen untersucht. Bei Anwendung von 1 Äquivalent Ferrisulfat ergab sich, daß die Rk. erheblich langsamer verläuft, als beim Chlorid. Die erhaltenen Gleichgewichtszustände nach 18 Stunden, die sehr angenähert Endzustände darstellen, weisen für einen mäßigen Überschufs von KJ eine erheblich geringere Menge an freiem Jod auf, als beim Chlorid. Die theoretische Menge von einem Atom freiem Jod wird auch hier selbst bei starkem Überschufs von KJ nicht ganz erreicht (97%). — Bei Anwendung eines Überschusses von Ferrisulfat verlief die Umsetzung ebenfalls etwas langsamer und weniger vollständig, als unter sonst analogen Bedingungen bei Ferrichlorid, auch ist der Gleichgewichtszustand nach 18 Stdn. noch erheblich von dem Endzustand entfernt. Erst bei einem Überschufs von 40 Äquivalenten Ferrisulfat auf 1 Mol. Jodkalium ist nach 18 Stdn. alles Jod in Freiheit gesetzt, während beim Chlorid schon 20 Mol. genügten. — Die Einwirkung von Ferrisulfat auf Jodwasserstoff ergab dasselbe Resultat, wie die früheren Verss. mit Eisenchlorid. Durch ein und dieselbe Menge des Ferrisalzes wird aus Jodwasserstoffsäure eine beträchtlich grössere Jodabscheidung bewirkt, als aus der äquivalenten Menge Jodkalium, nur erfolgt beim Sulfat auch hier das Freiwerden des Jods etwas langsamer. Der Einfluß wachsender Mengen Jodwasserstoff auf 1 Äquivalent Ferrisulfat ist zunächst geringer, wird dann aber grösser, als beim Chlorid, und die theoretische Jodausscheidung wird, wie bei jenem, mit 15 Mol. HJ erreicht. — Wechselt die Menge Ferrisulfat auf 1 Mol. Jodwasserstoff, so sind zur vollständigen Jodabscheidung bei einer Zeitdauer von 18 Stunden 40 Äquivalente erforderlich.

Es zeigt sich also bei der Einw. von Ferrisulfat auf KJ und HJ sowohl im zeitlichen Verlaufe, als in den durch die verschiedenen Massen bewirkten Endzuständen im Vergleiche zu den entsprechenden Werten bei Ferrichlorid stets der gleiche Grundzug: Verlangsamung der Rk. in ihrer Abhängigkeit von Zeit u. Masse u. ein weniger vollständiger Verlauf. Dabei zeigen jedoch beide Rkk. im allgemeinen einen ähnlichen Verlauf. Die von den Vff. gegebenen Tabellen und Kurventafeln geben ein anschauliches Bild der erhaltenen Resultate.

Die Thatsache, daß in den vorstehenden Verss. nur unter ganz bestimmten Bedingungen die der Umsetzungsgleichung entsprechende Menge Jod, nämlich ein Atom, erhalten wurde, meist aber erheblich niedrigere Werte, erklärt sich wie beim Ferrichlorid aus der Umkehrbarkeit der Rk. Es gelang auch hier, von den entgegengesetzten Systemen ausgehend, zu den nämlichen Gleichgewichtszuständen zu gelangen. (Z. anorg. Ch. 7. 137—53. 6/9. [23/7.] Tübingen. Univ.-Lab.) MEYER.

H. Arotowski, *Untersuchungen über die Flüchtigkeit des Quecksilberchlorides*. Daß flüchtige, flüssige und feste Körper im streng mathematischen Sinne bei jeder Temperatur flüchtig sind, lehrt die Formel von REGNAULT, welche das Gesetz der Änderung der Dampfspannungen folgendermaßen ausdrückt:

$$\log f = a + b\alpha^t,$$

wo f die Dampfspannung bei der Temperatur t , a , a und b die Versuchskonstanten sind; für $t = -\infty$ wird $f = 0$, d. h. die betrachtete Substanz giebt Dämpfe ab bis zum absoluten Nullpunkt.

FARADAY hat zuerst die Flüchtigkeit des Quecksilberchlorids bei gewöhnlicher Temperatur nachgewiesen. Vf. hat diese Thatsache folgendermaßen bestätigt. In

eine kleine Flasche, deren Stopfen ein U-Rohr mit seitlich gebogenen Enden durchdrang, wurden einige Sublimatstücke gebracht. Das U-Rohr passierte ein schneller Strom kalten Wassers. Wurde die Flasche bei 60° aufbewahrt, so hatte sich das Rohr nach 6 Stunden mit einem Reif von HgCl_2 bezogen; bei Zimmertemperatur zeigten sich nach 10 Tagen einige kleine Kryställchen von kaum 1 mm Länge. Diese Flüchtigkeit kann quantitativ gemessen werden. In einem tubulierten Exsikkator wurden zwei gewogene Krystallisationschälchen mit HgCl_2 , bzw. HgBr_2 , sowie ein Tiegel mit einem Kuchen von geschmolzenem HgCl_2 , vier Monate lang aufbewahrt. Die Temperatur überstieg niemals 20°. Durch den Exsikkator hindurch wurde dauernd trockene Luft gesaugt. Das Schälchen mit HgCl_2 hatte 0,0018, das mit HgBr_2 0,0019, der Tiegel 0,0013 g verloren. Um nun die Dampfabgabe bei verschiedenen Temperaturen annähernd exakt bestimmen zu können — eine direkte Messung derartig schwacher Dampfspannungen ist unausführbar —, wurde das Quecksilberchlorid bei den Bestimmungen stets in derselben Krystallisationschale in einem Bad für konstante Temperatur, in welchem die Atmosphäre durch einen trockenen, heißen Luftstrom von konstanter Geschwindigkeit beständig erneuert wurde, verschiedenen Temperaturen ausgesetzt. Das Bad setzte sich aus zwei in einander gehenden Cylindern zusammen. In dem Zwischenraum zirkulierten die Dämpfe der Heizflüssigkeiten (Aceton, Chlf., Methylalkohol, Bzl., W., Amylalkohol, Xylol), welche, durch zwei Kühler kondensiert, wieder dem Siedegefäß zugeführt wurden. 18 Bestimmungen lieferten folgende Zahlen. Der Gewichtsverlust betrug nach 20 Stdn.:

Bei 125°. . . .	0,2800 g	Bei 64 $\frac{1}{2}$ °. . . .	0,0039 g
„ 113°. . . .	0,1446 g	„ 60 $\frac{3}{4}$ °. . . .	0,0021 g
„ 99°. . . .	0,0512 g	„ 56 $\frac{1}{2}$ °. . . .	0,0011 g
„ 79°. . . .	0,0089 g		

Werden die Temperaturen als Abzissen, die obigen Werte als Ordinaten eingetragen, so erhält man eine Kurve für die Sublimationsspannungen des Quecksilberchlorids. Dieselbe nähert sich der Temperaturaxe asymptotisch. Es giebt also keine Grenztemperatur für die Flüchtigkeit des Quecksilberchlorids, ein Resultat, welches eine weitere experimentelle Bestätigung der Formel von REGNAULT enthält. (Z. anorg. Ch. 7. 167—75. 6/9. [16/7.] Lüttich. Inst. de chim. gén.) MEYER.

Arthur Rosenheim, *Über schwefigmolybdänsäure Salze*. Die vom Vf. entdeckten Vanadinoxalate (93. II. 525) stehen offenbar in naher struktureller Beziehung zu den von PÉCHARD dargestellten schwefigmolybdänsäuren Salzen (93. II. 357). Beides sind sogenannte „komplexe“ Verbb., welche nach der zuerst von FRIEDHEIM ausgesprochenen Auffassung als Kondensationsprodukte saurer Salze aufzufassen sind. Bei der Darst. der PÉCHARD'schen Salze kam Vf. zu wesentlich anderen Resultaten bezüglich ihrer Zus. Beim Einleiten von schwefliger Säure in Ammoniummolybdatlösung erhält man ein Ammonsalz, welches nach PÉCHARD die Formel $4(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 3\text{SO}_3 \cdot 10\text{MoO}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ hat, während Vf. die Formel $3(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 2\text{SO}_3 \cdot 8\text{MoO}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$ für dasselbe aufstellt. Löst man ferner SO_2 auf die Suspension des Kalisalzes $5\text{K}_2\text{O} \cdot 12\text{MoO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ einwirken, so entsteht nach Vf. die Verb. $4\text{K}_2\text{O} \cdot 4\text{SO}_3 \cdot 9\text{MoO}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$, während PÉCHARD für dasselbe die seinem Ammonsalze analoge Formel $4\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{SO}_3 \cdot 10\text{MoO}_3 + 10\text{H}_2\text{O}$ fand. Die Analysen des durch Einwirkung von SO_2 auf $5\text{Na}_2\text{O} \cdot 12\text{MoO}_3 + 38\text{H}_2\text{O}$ gewonnenen Natronsalzes führten zu der Formel $9\text{Na}_2\text{O} \cdot 8\text{SO}_3 \cdot 20\text{MoO}_3 + 37\text{H}_2\text{O}$, welche wiederum von der durch PÉCHARD vertretenen $4\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SO}_3 \cdot 10\text{MoO}_3 + 12\text{H}_2\text{O}$ abweicht. Die Verschiedenheit der Zus. dieser drei Alkaliverbb. ist ein weiterer Beweis für die bereits von FRIEDHEIM bei seinen Arsenchromaten (S. 19) beobachtete Thatsache, daß die Natur der Basis häufig von bestimmendem Einflusse auf die Zus. der komplexen Verbb. ist. — Die Bildung des Ammonium- und des Natriumsalzes erklärt sich einfach in der Weise, daß die

schweflige Säure den Salzen $5K_2O \cdot 12MoO_3$, Basis entzieht, wobei sich Disulfit bildet, welches in den Legg. nachgewiesen wurde, und welches sich dann mit dem gleichzeitig entstandenen sauren Molybdat $K_2O \cdot 4MO_3$, in wechselnden Verhältnissen kondensiert. Beim Kalisalz ist als intermediäres Produkt das Kaliumtrimolybdat, das einzig beständige saure Kalisalz der Molybdänsäure, anzunehmen. Das Verhalten der Salze steht mit diesen Annahmen vollkommen im Einklang. Beim Lösen geben dieselben reichliche Mengen von SO_2 ab, indem sich die sauren Sulfitte zersetzen. Die beim Kochen austreibbare SO_2 wurde jodometrisch bestimmt, unter der Voraussetzung, daß die betreffenden neutralen Sulfitte zurückbleiben würden; es zeigte sich jedoch, daß hierbei alle SO_2 entweicht, da die sauren Molybdate das neutrale Sulfit zersetzen. (Z. anorg. Ch. 7. 176—84. 6/9. [27/7.] Berlin. N. Wissenschaftl. Chem. Laborat.)

MEYER.

F. Foerster, *Über die chemische Natur der Metalllegierungen*. Vf. giebt eine kritische Beleuchtung der wichtigsten Arbeiten aus der umfangreichen, die Legierungen betreffenden Litteratur und sucht die gewonnenen Resultate unter einheitliche Gesichtspunkte zu bringen. Die Einleitung beschäftigt sich mit der Herstellung der Metalllegierungen. Durch Zusammenschmelzen, Amalgamieren, Walzen, durch Druck und durch Elektrolyse. Eine besondere Stelle nehmen die von MYLIUS und FROMM (94. I. 717) beim Eintauchen eines Metalles in die neutrale, verdünnte Leg. eines anderen Metalles erhaltenen Legierungen ein, eine Bildungsweise, welche eine gewisse Ähnlichkeit mit derjenigen hat, welche auf der Umsetzung von Amalgamen mit Salzlegg. beruht.

Legierungen sind erstarrte Lösungen; das ist die Auffassung, welche durch die ganze Litteratur hindurchgeht. In der That findet man bei der Vereinigung der Metalle sämtliche Zustände wieder, welche beim Lösen verschiedener Fl. in einander vorkommen können: homogene Lösung in allen Verhältnissen, Lösung bis zu einer bestimmten Sättigungsstufe oder Unlöslichkeit. Gesetzmäßigkeiten zwischen der chemischen Natur der Metalle und ihrer Legierungsfähigkeit sind ebensowenig aufzustellen, wie dies für Fl. bisher möglich war. Auch in anderer Beziehung gleichen die Legierungen analogen Flüssigkeitssystemen. Der Gleichgewichtszustand, welcher sich beim Zusammenschmelzen von drei Metallen einstellt, von denen zwei nur wenig in einander, aber jedes reichlich im dritten löslich ist, entspricht meist vollkommen dem in analogen Fall bei Fl. gemachten Erfahrungen (WRIGHT und THOMPSON), ebenso wiederholen sich die bald positiven, bald negativen Wärmetönungen, welche beim Mischen von Fl. beobachtet werden, auch beim Mischen verflüssigter Metalle. Hierbei werden nicht selten sehr bedeutende, zu Feuererscheinungen Veranlassung gebende Wärmemengen frei, z. B. bei der Vereinigung von Cu und Sn, von Hg und Na etc. Man nimmt in solchen Fällen im allgemeinen die Entstehung von bestimmten chemischen Verb. an. Überträgt man schließlich die in neuerer Zeit für die Lösungen beobachteten Gesetzmäßigkeiten, welche sich auf den Erstarrungspunkt derselben beziehen, auf die geschmolzenen Legierungen, so finden sich auch hier weitgehende Analogien; der Erstarrungspunkt der Legierungen liegt im allgemeinen tiefer, als derjenige des in ihnen vorwiegenden Metalles; TAMMANN und RAMSAY haben ferner die Gültigkeit des RAOULT'schen Gesetzes, nach welchem die Gefrierpunkterniedrigung, bezw. die Dampfdruckerniedrigung einer Leg. proportional der Anzahl der gelösten Moleküle ist, für die Amalgame dargethan, eine Erkenntnis, welche durch die Arbeiten von HEYCOCK u. NEVILLE auf sehr viele andere Legierungen ausgedehnt wurde. Hierbei zeigte sich jedoch häufig, daß die beobachtete Atomdepression geringer war, als die aus der Schmelzwärme der lösenden Metalle für diese berechnete Depressionskonstante. Diese Abweichungen lassen sich durch das Auftreten von „festen Lösungen“ des gelösten Metalles in dem Lösungsmittel im Sinne

der VAN'T HOFF'schen Auffassung ausgezeichnet erklären. Nur bei der Leg. von Antimon in Zinn ist, wie KÜSTER nachgewiesen hat, das Ansteigen des Erstarrungspunktes nicht durch die Bildung fester Lösung, sondern dadurch zu erklären, daß sich eine wahre isomorphe Mischung beider Metalle ausscheidet.

Häufig sind nun aber die Legierungen nicht einfache Legg. der einzelnen Komponenten in einander, sondern es entstehen chemische Verbb. So verbinden sich Au und Cd, wenn sie neben einander in geschmolzenem Sn, Pb, Bi oder Tl gelöst sind, zu AuCd, wie durch das Studium der Erstarrungspunkte solcher Lösungen festgestellt werden konnte. Die aus den Legg. von Au und Cd in Sn auskristallisierende Verb. hat die Zus. AuCdSn, bei sehr großem Cd-Überschuß AuCd₂Sn, während MYLIUS und FROMM auf anderem Wege die Verb. AuCd₂ erhielten. Ähnliche Verhältnisse finden sich bei Ag und Cd und bei Au u. Al. Weitere Beispiele von Legierungen, welche aus Schmelzflüssen auskristallisieren, liefern die Arbeiten von MAZOTTO über die Abscheidung von bestimmten Amalgamen aus Quecksilberlösungen der Metalle, ferner die sogen. „Dörner“ oder „Härtlinge“, beim Einschmelzen eisenhaltigen Zinns zurückbleibende Eisenzinnverbb., die Verb. SbAl, welche sich nach WRIGHT aus geschmolzenen Antimon-Aluminiumlegierungen ausscheidet u. a. Hierbei spielt das sich in Verb. mit dem gelösten mit ausscheidende lösende Metall häufig die Rolle des Krystallwassers. In diesem Sinne kann man z. B. bei manchen Amalgamen von „Krystallquecksilber“ sprechen.

Die Analogie zu den Kryohydraten bildet bei den Legierungen die sogenannten eutektischen Legierungen, zu deren Auffindung die Erscheinung der mehrfachen Schmelzpunkte führte, welche zuerst RUDBERG bei Zinn-Bleilegierungen beobachtete. Der niedrigere, bis zur gänzlichen Erstarrung konstant bleibende Schmelzpunkt fällt nach ihm mit der Bildung einer atomistischen Verb. zusammen, die er als „chemische Legierung“ bezeichnet. Diese Beobachtungen wurden von SVANBERG, PERSOU, SPRING, WIEDEMANN teils bestätigt, teils erweitert. Die Konstanz des definitiven Schmelzpunktes ist jedoch, wie PALAZZO und BATELLI und GUTHRIE nachgewiesen haben, nicht in jedem Falle ein Kriterium für das Vorhandensein einer atomistischen Verbindung; Salzgemische verhalten sich häufig ebenso; diese „eutektischen“ Legierungen sind vielmehr im allgemeinen als den Kryohydraten entsprechende, einheitlich schmelzende Gemenge aufzufassen. Eine vollständig befriedigende Theorie der Erscheinung des mehrfachen Schmelzpunktes hat OSTWALD gegeben; auf dieselbe kann hier nicht eingegangen werden. — Die erstarrten Legierungen sind also in der Regel inhomogen, jedoch finden sich, wie aus obigem hervorgeht, auch homogene feste Legierungen. Zu letzteren gehören auch diejenigen, aus denen sich feste Lösungen von gleicher Zus. abscheiden, während die isomorphen Metallmischungen, ähnlich wie dies von AMBRONN und LE BLANC für isomorphe Mischkrystalle nachgewiesen wurde, inhomogene Gemenge sein dürften. (Naturw. Bundsch. 9. 453—57. 465—67. 8/9. u. 15/9.)

MEYER.

Organische Chemie.

M. Weinig, Zur Kenntnis der α -Brompropionsäure. Die Zers. des α -Brompropionylbromids, $\text{CH}_3\text{CHBrCOBr}$ (K. 152—154°; nach KASCHIRSKY K. 154—155°, wasserhelle, an der Luft rauchende Fl.), mit einem geringen Überschuß von Wasser verläuft ruhiger, als die des Bromacetyl bromids. Die resultierende α -Brompropionsäure, $\text{C}_2\text{H}_4\text{BrO}_2$ (F. 24,5°, K. 203,5°, korr. unter teilweiser Zers.; K. 124° bei 18 bis 19 mm ohne Zers.; nach KEKULÉ K. 205,5°; wasserhelle, scharfkantige Prismen, anscheinend monosymmetrisch; hygroskopisch, die Haut ätzend), liefert Salze u. Ester, welche den betreffenden Derivaten der Bromessigsäure ähnlich, aber noch leichter

zersetzbar sind. Solche sind: 1. Magnesiumsalz, $C_6H_5O_4Br, Mg + H_2O$, Nadeln, hygroskopisch, ll. in W., A. — 2. Calciumsalz, $C_6H_5O_4Br, Ca + 2H_2O$, Nadeln, ll. in W., A. — 3. Bariumsalz, farbl. Sirup mit einzelnen Krystallen. — 4. Kupfersalz, $(C_6H_5BrO_4)_2Cu$, dunkelgrüne, glänzende Krystalle, all. in W., A. — 5. Bleisalz, $(C_6H_5BrO_4)_2Pb$, krystallinisch, swl. in A. — 6. Methylester, $C_6H_5BrO_4.C_2H_5$ (K. 140 bis 150° ; D_{20}^{25} 1,499, wasserhelle Fl.). — 7. Äthylester, $C_6H_5BrO_4.C_2H_5$ (K. 159,4 bis $160,2^\circ$ unter teilweiser Zers.; nach BISCHOF K. 129– 132° bei 160 mm unzersetzt; farblose Fl.). — 8. Isoamylester, K. 210– 220° , Geruch süßlich betäubend. Die Ester wurden durch allmähliches Zutropfen von etwas mehr als der berechneten Menge Alkohol zu gelinde erwärmtem Bromid dargestellt. (LIEBIG's Ann. 280. 247–52. 29/8. Halle a. S. Chem. Univ.-Lab.)

WACHTER.

Mehmed Ariff, *Über α - β -Dibromisovaleriansäure*. Dimethakrylsäure addiert leicht zwei Atome Brom unter Bildung von α - β -Dibromisovaleriansäure, $C_6H_5Br_2O_4$ (F. $107,5$ – 108° , große, durchsichtige Krystalle aus CS_2 ; ll. in h. PAe., geruchlos, Geschmack schwach sauer). Eine den Krystallen anhaftende klebrige Masse war vielleicht die mögliche stereoisomere Verb., jedoch gelang eine Isolierung derselben nicht. Die Dibromisovaleriansäure und ihre Salze werden durch W. sehr leicht zersetzt. Dibromvaleriansaures Natrium zerfällt beim Kochen seiner wss. Lsg. in CO_2 , NaBr und α -Bromisobutyl, $(CH_3)_2C=CHBr$ (K. 91° bei 759,5 mm; D_4^{25} 1,3073, farbl. Öl, identisch mit dem Isokrotlylbromid von BUTTLEROW). Das letztere giebt mit Brom (beide in CS_2 -Lösung, wie auch bei obiger Addition) Monobrombutylen-dibromid, $(CH_3)_2CBr-CHBr_2$ (K. 205– 206° ; D_4^{25} 2,0169, gelbes, dickflüssiges Öl von eigenartigem Geruch).

Dimethakrylsäure addiert sehr leicht unterchlorige Säure. (LIEBIG's Ann. 280. 259–62. 29/8. Halle a. S. Chem. Univ.-Lab.)

WACHTER.

M. Weinig, *Über Dimethakrylsäure*. Bei Gelegenheit einer Untersuchung der gebromten Hydrochelidonsäure fand VOLHARD, daß die HBr-Abspaltung auch aus solchen Körpern, die durch Anilin weiter verändert werden, glatt und ohne weitere Einw. auf das Prod. durch tertiäre Basen bewirkt werden kann, wenn diese mit HBr krystallisierbare Salze liefern. Eine solche Base ist namentlich Diäthylanilin.

Durch gelindes Kochen (5–6 Std.) von α -Bromisovaleriansäureester (je 40 bis 50 g) mit dem 1,5-fachen Gewicht Diäthylanilin, Behandeln des strahlig-krystallin. Prod. mit roher Salzsäure und W. (1 : 1 gemischt), Waschen mit W. etc. resultiert der *Dimethakrylsäureäthylester* (K. 151° ; D_{20}^{25} 0,922; wasserhelle, obstartig riechende Fl. von intensiv bitterem Geschmack; wl. in k. W., l. in warmem W.; flüchtig mit Wasserdämpfen; ll. in A., Ä., Bzl., Lg., Chlf., CS_2), welcher durch alkoh. Kalilauge (12–14-stünd. Kochen) zu *Dimethakrylsäure*, $C_6H_5O_4$ (F. $69,0$ – $69,2^\circ$; nach MILLER F. $69,5$ – 70° ; K. 195° nach GORROW und KESSLER; farbl., monosymmetrische Tafeln u. Nadeln, fast geruchlos; Geschmack süßlich mit prickelnd bitterem Nachgeschmack; aus A.; sehr leicht flüchtig) verseift wird.

Salze der Dimethakrylsäure: 1. *Ammoniumsalz*, Tafeln, all. in W., giebt Ndd. mit Salzlgg. von Al, Zn, U, Fe, Cd, Pb, Cu, Ag, Hg. — 2. *Calciumsalz*, $(C_6H_5O_4)_2Ca + 4H_2O$, Nadeln aus A. — 3. *Kadmiumsalz*, $(C_6H_5O_4)_2Cd + 2H_2O$, F. 165° unter Zers., glänzende weiße Blättchen aus h. W. — 4. *Kupfersalz*, $(C_6H_5O_4)_2Cu$, dunkelgrüner Nd.; wl. in k. W., l. in h. W., ll. in A., Ammoniak. — 5. *Silbersalz*, $C_6H_5O_4.Ag$, farbl. Nadeln aus W., resp. weißer, pulverig-krystallinischer, wenig lichtempfindlicher Niederschlag. (LIEBIG's Ann. 280. 252–58. 29/8. Halle a. S. Chem. Univ.-Lab.)

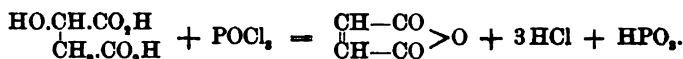
WACHTER.

H. Kirchhoff, *Zur Kenntnis der disubstituierten Bernsteinsäuren*. 1. Isodibrombernsteinsäure, $C_4H_4Br_2O_4$ (F. 160° ; bei etwas höherer Temperatur Abspaltung von HBr, rhombische Tafeln aus Ä.), erhalten aus dem Isodibrombernsteinsäureanhydrid

(KEKULÉ, PICTET) durch Gießen in Eiswasser in kleinen Anteilen (Temperaturerhöhung zu vermeiden). Etwas nebenbei entstandene gewöhnliche Dibrombernsteinsäure wird abfiltriert. — Isodibrombernsteinsäures Calcium, $C_4H_2Br_2O_4Ca + 3H_2O$ (kleine Tafeln). — 2. Dibrombernsteinsäure, erhalten aus Fumarsäure, etwas Wasser und Brom bei gewöhnlicher Temperatur unter Einw. direkten Sonnenlichtes, giebt mit PCl_5 nicht das Anhydrid der gewöhnlichen Dibrombernsteinsäure, sondern beim stärkeren Erhitzen Brommaleinsäureanhydrid.

Die Dibrombernsteinsäuren konnten nicht zu gebromten Propionsäuren oxydiert werden. — 3. Dichlorbernsteinsäure, $C_4H_2Cl_2O_4$ (F. 215° unter lebhafter Zersetzung; sintert gegen 190°, helle, sechseckige Prismen aus W.; ll. in A., Ä., Chlf.; wl. in Bzl., Lg.; s. auch MICHAEL, 93. I. 243), erhalten durch Einw. von flüssigem Chlor auf Fumarsäure mit wenig W. im Sonnenlicht, liefert folgende Derivate: a. Strontiumsalz, $C_4H_2Cl_2O_4Sr + H_2O$, Nadeln mittels A. — b. Calciumsalz, $C_4H_2Cl_2O_4Ca + 2H_2O$, undeutliche Krusten. — c. Bariumsalz, $C_4H_2Cl_2O_4Ba$, Krystallwarzen, ll. in Wasser. — d. Zinksalz, $C_4H_2Cl_2O_4Zn + 3H_2O$, Tafeln aus Wasser. — e. Silbersalz, $C_4H_2Cl_2O_4Ag$, amorpher Nd., unl. in W. — f. Kupfersalz, $C_4H_2Cl_2O_4Cu + 3H_2O$, mikroskopische Nadeln. — g. Kadmiumsalz, $C_4H_2Cl_2O_4Cd + 3H_2O$, Nadelsterne; sl. in W. — h. Diäthylester, $C_4H_2Cl_2O_4(C_2H_5)_2$ (F. 61,75–62°, große, glänzende Nadeln aus A. mittels W.; sl. in A., Chlf.; etwas l. in h. W.). — i. Dimethylester, $C_4H_2Cl_2O_4(CH_3)_2$ (F. 31,5–32°, derbe Prismen, sl. in Ä., Methylalkohol). (LIEBIG's Ann. 280. 207–15. 29/8. Halle a. S. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

Berthauld de St. J. van der Riet, *Über gechlorte Bernsteinsäuren und Chlormaleinsäure*. Während Maleinsäure mit flüssigem Chlor und W. kein Additionsprod. bildet, sondern unter CO_2 -Entwicklung oxydiert wird, erfolgt bei Maleinsäureanhydrid mittels trockenen flüssigen Chlors im Sonnenlicht eine Addition (KIRCHHOFF). Zur genaueren Unters. der so erhaltenen Isodichlorbernsteinsäure stellte Vf. zunächst Maleinsäureanhydrid (F. 53°, weiße Nadeln durch Gießen der geschmolzenen Verb. in wasserfreien Ä.) aus roher Äpfelsäure und PCl_5 dar, wobei das vorhandene W. PCl_5 in $POCl_3$ umwandelt:

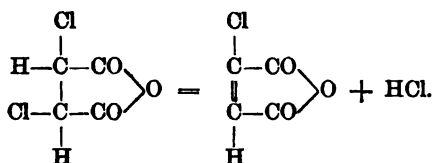


Mit flüssigem Chlor im Rohr (in Eiswasser) dem Sonnenlicht ausgesetzt, liefert das Maleinsäureanhydrid das Isodichlorbernsteinsäureanhydrid, $C_4H_2Cl_2O_4$ (F. 95°, perlmutterglänzende Schüppchen aus Ä.), welches mit Wasser unter beträchtlicher Wärmeentwicklung Isodichlorbernsteinsäure, $C_4H_2Cl_2O_4$ (Z. 170°; F. unscharf: sintert bei 165°, helle Nadelbüschel aus W.), liefert. Derivate der letzteren:

1. Ammoniumsalz, $(NH_4)_2.C_4H_2Cl_2O_4 + 2H_2O$, trikline Prismen, sl. in W. — 2. Calciumsalz, $Ca.C_4H_2Cl_2O_4 + 2H_2O$, Nadeln. — 3. Bariumsalz mit $7H_2O$, Prismen. — 4. Strontiumsalz mit $7H_2O$, Tafeln. — 5. Bleisalz, $Pb.C_4H_2Cl_2O_4 + 3H_2O$, Tafeln und Nadeln, zwl. in W. — 6. Kupfersalz, $Cu.C_4H_2Cl_2O_4 + 2,5H_2O$, blaue Krystalle, ll. in Wasser. — 7. Äthylester, $(C_2H_5)_2.C_4H_2Cl_2O_4$, farbloses Öl von angenehm äther. Geruch.

Von ungesättigten Säuren sind die Chlorfumarsäure (F. 191,5–192,5° nach Vf., Prismen; saures K-Salz, asymmetrische Prismen; Bariumsalz mit $3H_2O$, Prismen) und die Chlormaleinsäure schon oft untersucht worden.

Das Chlormaleinsäureanhydrid wird am bequemsten und ausgiebigsten nach Vf. durch längeres Erhitzen (bei 10 g ca. 1 Stunde) von Isodichlorbernsteinsäureanhydrid unter HCl -Entwicklung nach folgender Gleichung gewonnen:



Es hat die von PERKIN beschriebenen Eigenschaften (K. 194°, nach PERKIN korr. 196,8°, farbloses Öl, erstarrt zu paraffinartiger Masse vom F. ca. 0° und harten Krystallen vom F. 34,5°), giebt mit W. die Chlormaleinsäure, $\text{C}_4\text{H}_5\text{ClO}_4$ (F. 108°, sintert bei 95°, Warzen aus durchsichtigen Blättchen, sll. in W.), von welcher Vf. das saure Kaliumsalz (glänzende, rhombische Prismen), das Bariumsalz, $\text{Ba.C}_4\text{HClO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$, und das Strontiumsalz, $\text{Sr.C}_4\text{HClO}_4 + 4,5\text{H}_2\text{O}$ (silbergänzende Schuppen), darstellte.

Auch bei der Dichlorbernsteinsäure ist nach Vf. das direkte Prod. der Abspaltung von HCl Chlormaleinsäure.

Chlormaleinsäure addiert bei Einwirkung von flüssigem Chlor in Gegenwart von Wasser im direkten Sonnenlichte Chlor unter Bildung von Trichlorbernsteinsäure, $\text{C}_4\text{H}_2\text{Cl}_3\text{O}_4$ (weiße, krystallinische Masse, sehr hygroskopisch, äußerst ll. in Wasser), deren Metallsalze mit Ausnahme des Silber- und Bleisalzes äußerst ll. in W. sind. Derivate: Das Anilinsalz, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)_2.\text{C}_4\text{H}_2\text{Cl}_3\text{O}_4$ (F. 146° unter Zers.; aus A.), das o-Tolidinsalz, $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{Cl}_3\text{O}_4\text{N}_2 + \text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ (Zersetzung vor F., krystallinisches Pulver, unl. in W., A.). (LEEBIG's Ann. 280. 216—32., 29/8. Halle a. S. Chem. Univ.-Lab.)

WACHTER.

J. B. Cohen, *Über die Konstitution der Säureamide*. Von den Säureamiden bilden Formamid, Acetamid, Methylacetamid, Äthylacetamid, Formanilid, Benzamid u. Äthylbenzamid Silberverb. und krystallisieren in Nadeln oder Prismen, während Acetanilid, Propionanilid, Butyranilid, Benzanilid u. Oxanilid in Tafeln krystallisieren und keine Silberverb. bilden. Der Verfasser will dies verschiedene Verhalten beider Gruppen durch verschiedene räumliche Lagerung der Gruppen zum Stickstoffatom deuten, so daß unter den Säureamiden Syn- und Antiverbb. zu unterscheiden wären.

Syn-Verbb. vom Typus $\begin{array}{c} \text{R}'\text{N} \\ || \\ \text{HO.C.H} \end{array}$ und $\begin{array}{c} \text{R}'\text{N} \\ || \\ \text{HO.C.R}'' \end{array}$ müssen die Säureamide

sein, die sich von aromatischen Aminen ableiten, Antiverbindungen vom Typus $\begin{array}{c} \text{R}'\text{N} \\ | \\ \text{H.C.OH} \end{array}$ oder $\begin{array}{c} \text{R}'\text{N} \\ | \\ \text{R}''\text{C.OH} \end{array}$ diejenigen, welche sich vom NH_2 oder von aliphatischen

Aminen ableiten. Das Formanilid müßte zu der ersten Gruppe gehören, gehört aber zur zweiten u. es ist deshalb anzunehmen, daß es auch in einer Syn-Form existieren kann. Die beiden Modifikationen des Succinamids sucht der Vf. auf zwei räumlich verschiedene Konfigurationen zurückzuführen. Acetanilid bildet eine leicht zerfallende Verb. mit Natriummethylat; der Vf. schließt daraus, daß Acetanilid ein ungesättigter Körper ist und daß der Bildung von Natriumsalzen der Antiverbb. die Bildung von Additionsverb. vorangeht. (British Association, Oxford Meeting, Section B; Chem. News 70. 100—101. 31/8.)

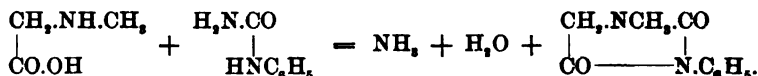
BODLÄNDER.

C. Lintner jun., *Die Kohlehydrate der Bierwürze und deren Bedeutung für den Vergärungsgrad der Biere*. Die Kohlehydrate sind im Malz teils vorgebildet, teils entstehen sie durch Einw. der Diastase auf das Stärkemehl des Malzes. Hierbei bilden sich vier Dextrine: *Amylodextrin*, $(\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_{10})_{64}$, *Erythrodestrin*, $(\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_{10})_{18} + \text{H}_2\text{O}$, *Achrodestrin* I, $(\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_{10})_6 + \text{H}_2\text{O}$ und *Achrodestrin* II, $(\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_{10})_6 + \text{H}_2\text{O}$, ferner zwei Zuckerarten, $(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11})$, Isomaltose und Maltose. Maltose vergärt

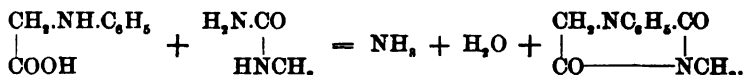
leicht, Isomaltose schwer, und die Dextrine vergären gar nicht. Je mehr Dextrin die Würze enthält, desto niedriger wird daher der Vergärungsgrad. Früher hielt man als unterste Grenze für den Vergärungsgrad 48 fest, die Praxis hat aber gelehrt, daß man konsumreife Biere von erheblich niedrigerem Vergärungsgrad darstellen kann. Jedenfalls darf ein Bier, das die Charaktere der Konsumreife an sich trägt, niemals wegen eines niedrigen Vergärungsgrades beanstandet werden, zumal auch der Vergärungsgrad für die hygienische Beurteilung des Bieres eine untergeordnete Rolle spielt. (Pharm. Centr.-H. 35. 509. [6/8. Aschaffenburg.*]) HEFELMANN.

Rudolf Hefelmann, *Zur Beurteilung rechtsdrehender Blütenhonige*. Vf. repliziert auf die Entgegnung UTESCHER's (Seite 612) betreffs der Beurteilung abnorme Mengen Rohrzucker führender Wabenhonige und zeigt, daß UTESCHER eine neue Definition des Begriffes „Verfälschen“ aufgestellt hat, die sich mit derjenigen in den Motiven zum Nahrungsmittelgesetz nicht deckt. Ein Rohrzuckergehalt von 16% ist bei einem Wabenhonig so lange als zulässig zu erklären, als dem Erzeuger nicht nachgewiesen worden ist, daß er absichtlich Rohrzucker an die Bienen während der vollen Fracht verfüttert hat. Der Auffassung UTESCHER's, nach welcher sich der der chemische Experte um die Erzeugung des Honigs absolut nicht zu kümmern brauche, tritt Vf. entgegen. Der Sachverständige hat nicht nur auf die Erzeugung eines Lebensmittels, sondern auch auf die Handelsusance Rücksicht zu nehmen, um nicht über das Ziel hinauszuschießen und dem Richter unnötige Arbeit aufzubürden. (Pharm. Centr.-H. 35. 527—28. Dresden.) HEFELMANN.

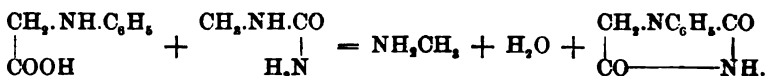
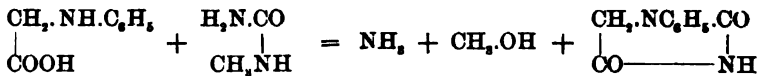
G. Cuneo, *β-Phenyl-γ-methylhydantoin*. Durch Einw. von Phenylharnstoff auf Sarkosin hat Vf. früher (92. I. 140) β-Methyl-γ-phenylhydantoin erhalten:



Auf den Rat GUARESCHI's hat Vf. die Reaktion zwischen Phenylglykokoll und Methylharnstoff geprüft, um eine isomere Verb., das β-Phenyl-γ-methylhydantoin zu erhalten:

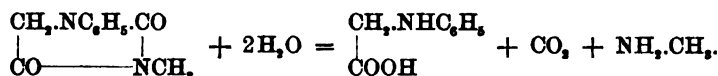


Beide Substanzen können aber auch nach den folgenden beiden Gleichungen wirken und dadurch β-Phenylhydantoin erzeugen:



In der That finden sich unter den Produkten der Rk. fast gleiche Menge beider Substanzen. Zur Ausführung der Rk. erhitzt man äquimolekulare Mengen Phenylglykokoll und Methylharnstoff in einem Schwefelsäurebade. Schon bei 100° ist die M. vollständig geschmolzen, und bei 122° beginnt die Entwicklung von Ammoniak und Wasserdämpfen. Nach einstündigem Erhitzen läßt man erkalten und behandelt die M. mit A. Die Trennung der beiden oben genannten Prodd. ist nicht ganz leicht und nur durch systematische Krystallisationen aus A. zu erreichen. Das β-Phenyl-γ-Methylhydantoin bildet glänzende Blättchen, die bei 177° schm. Sie l. sich leicht

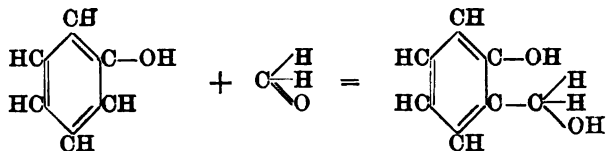
in Kalilauge und werden durch Säure unverändert daraus gefällt. Kocht man aber mit konz. Kalilauge, so erfolgt eine tiefe Spaltung, wobei sich Phenylglykokoll und Methylamin bilden:



Durch Einw. von Brom auf Phenylmethylhydantoin erhält man das *Monobromphenylmethylhydantoin*, $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}_2\text{O}_4\text{Br}$, in schönen, farblosen Nadeln, die bei 236° schmelzen. Das *Phenylhydantoin*, das bei der Rk. ebenfalls sich bildet, ist identisch mit dem von SCHWEBEL (Ber. Dtsch. chem. Ges. 10. 2048) schon beschriebenen β -Phenylhydantoin.

Wie aus den oben gegebenen Gleichungen hervorgeht, kann das Phenylhydantoin aus dem Phenylglykokoll und Methylharnstoff entweder so entstehen, daß Methyl als $\text{CH}_3.\text{OH}$, oder so, daß Methyl als $\text{CH}_3.\text{NH}_2$ austritt. Vf. hat sich überzeugt, daß der letzte Fall eintritt, daß sich also bei der Rk. Methylamin bildet. (Annali Chim. Farm. 20. 155—60. September.) SACHSSE.

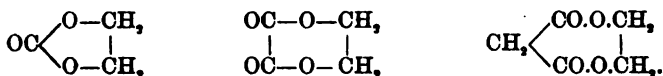
F. von Heyden Nachfolger, Über die synthetische Darstellung von Saligenin. Salicin wird durch Einw. von Säuren und Fermenten (Emulsin, Speichel etc.) bekanntlich in Zucker und Saligenin gespalten; dieselbe Spaltung findet auch im Organismus nach Einnahme von Salicin statt. Bisher wurde Saligenin durch Einw. von Emulsin auf Salicin künstlich dargestellt, da die anderen Verfahren, Behandlung von Salicylaldehyd mit Na-Amalgam oder Erhitzen von Phenol mit CH_2Cl_2 und NaOH -Lsg. nicht vorteilhaft verwendbar sind. Vf. hat synthetisch Saligenin durch Kondensation von Phenol mit Formaldehyd erhalten:



Saligenin krystallisiert in farblosen, wenn sublimiert, prächtig irisierenden Blättchen oder flachen Nadeln, F. 86° ; ziemlich ll. in k. W., ll. in h. W. und A. Es schmeckt schwach bitter, während Salicin intensiv bitter ist. In konz. H_2SO_4 l. es sich mit roter Farbe, mit FeCl_3 giebt es Blaufärbung. Oxydationsmittel führen es in Salicylaldehyd und Salicylsäure über. LEDERER vermutet, daß es im Gegensatz zum Salicin antiseptisch wirkt. — Auch andere Phenole, wie Kresole, Thymol, Carvacrol, Guajakol, Eugenol etc. liefern mit Formaldehyd Kondensationsprodd., deren physiologische Wirkung noch untersucht werden soll. (Pharm. Centr.-H. 35. 509—10.)

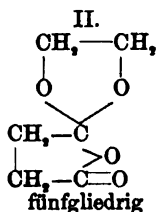
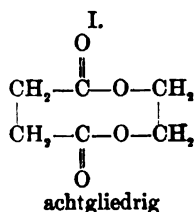
HEFELMANN.

D. Vorländer, Über Äthylenester zweibasischer Säuren und Phenole. Die neutralen Äthylen- und Methylenester der zweibasischen Säuren wurden bisher kaum näher untersucht. Hinsichtlich der Konstitutionsformeln der neutralen Äthylenester der einfachsten zweibasischen Säuren besteht der wesentliche Unterschied in der Zahl der ringschließenden Glieder:



Dem Bernsteinsäureäthylenester kann eine symmetrische (I.) oder unsymmetrische (II.) Struktur zukommen:

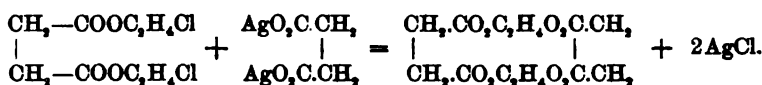
VI. 2.



von welchen wegen der Abneigung der Bildung eines achtgliedrigen Ringes die Formel (I.) unwahrscheinlich ist.

Nach den Verss. des Vfs. besteht wahrscheinlich eine Beziehung zwischen der Konstitution der Säuren u. der Natur der Äthylenester. Die Kohlen-

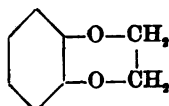
säure giebt sehr leicht einen monomolekularen Ester, und zwar entsteht der *Kohlensäureäthylenester*, $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_3$ (K. 238° bei 759 mm; K. 152° bei 30 mm; F. 39° ; Prismen aus Ä.; l. in w. W.; mit Wasserdampf flüchtig; ll. in Eg., Bzl., Chlf., u. A.; wl. in PAe., CS_2), aus Glykol (20 g) und Phosgen (23 cem) bei gewöhnlicher Temperatur (Rohr). Aus der Bernsteinsäure gelingt die Darst. einer solchen Verb. nicht, indem ein polymolekularer, auch im Vakuum nicht destillierbarer Ester sowohl von dem Silbersalz, resp. Succinylchlorid aus, als auch durch Erhitzen von Glykol mit Bernsteinsäure resultiert. Der *Bernsteinsäureäthylenester*, $(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4)_n$ (F. $88-90^\circ$, weiß, mikr. Nadeln, ll. in Chlf., Eg.; wl. in k. A.; unl. in W., Ä. und Lg.; nicht flüchtig mit Wasserdampf) ist im allgemeinen sehr beständig, schmilzt zu einem dicken Gummi, giebt mit Phenylhydrazin das *Succinylphenylhydrazid*, $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{N}_2$ (F. 201° , $209-210^\circ$, 214° unter Zers., je nach der Schnelligkeit beim Erhitzen; farblose Blättchen aus Eg.; wl. l. in A., Ä. etc.), mit Natriumäthylat durch Fällen mit verd. Schwefelsäure den *Succinylbernsteinsäureäthylester*, $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_6(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (F. 127° , Flocken, aus A.; alkoh. Lsg. blau fluoreszierend; mit FeCl_3 kirschrot). Dafs derselbe wahrscheinlich als *Dibernsteinsäureäthylester* aufzufassen ist, ergibt sich aus seinem Molekulargewicht und seiner Bildung aus bernsteinsäurem Silber und Dichloräthylester:



Fumarsaures Silber giebt mit Äthylenbromid einen krystallinischen Ester, den *Fumarsäureäthylenester*, $(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_4)_n$ (F. $109-110^\circ$, mikr. Krystallrosetten, aus Bal.; unl. in W. etc.; wl. in Bzl.; l. in Chlf., Eg.), maleinsaures Silber dagegen ein farbloses, zähes Gummi (farblos, durchsichtig, erstarrt in Kohlensäure-Ä.-Kältemischung zu einem Glase), den *Maleinsäureäthylenester*, $(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_4)_n$. Beide Ester werden durch Natriumamalgam in Eg.-Lsg. zu dem polymolekularen Bernsteinsäureäthylenester (s. o.) reduziert, woraus eine analoge Zus. auch für die Äthylenderivate der Fumar- und Maleinsäure folgt, und ist demnach ein Unterschied in der Struktur dieser Säuren im Sinne der Formulierung von ROSE u. ANSCHÜTZ nicht wahrnehmbar. Auf die alkoh. Lsg. von Natriumäthylat u. Hydrochinon, in welchem die Stellung der beiden Hydroxyle derjenigen in der Bernsteinsäure oder Maleinsäure entspricht, wirkt Äthylenbromid leicht bei 100° unter Bildung von *Äthylenähydrochinon*, $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH}$ (F. $219-220^\circ$ unter teilweiser Zers.; silberglänzende Blättchen aus wasserhaltigem A.; l. in A., sd. Eg. und Alkalien). Die Zus. eines hierbei noch entstehenden, in Alkalien unl. Körpers (glänzende Blättchen) ist noch nicht ermittelt; derselbe ist aber kaum ein neutraler Äthylenäther, da er mittels Essigsäureanhydrid in eine *Acetylverbindung* (F. 189°) verwandelt wird.

Resorcin lieferte, wie Hydrochinon behandelt, nur in Alkalien lösl. Prodd., also keinen neutralen Ester; eine einheitliche Verb. konnte jedoch aus den erhaltenen dicken Ölen nicht isoliert werden.

Brenzkatechin liefert leicht den neutralen *Brenzkatechinäthylenäther*:



(K. 124° bei 25 mm; K. 216° bei 758 mm, farbloses Öl von aromatischem Geruch, unl. in W., Natronlauge; leicht flüchtig mit Wasserdampf; mischbar mit A., Ä., Bzl., Lg., Chlf.); indifferent gegen sd. Essigsäureanhydrid). Demnach steht auch bei den

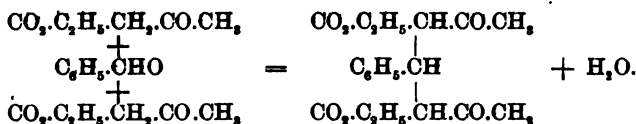
Dioxybenzolen die Konstitution im Zusammenhange mit der Esterbildung.

Hinsichtlich der neutralen Äthylenester ergeben sich im allgemeinen zwei Arten:

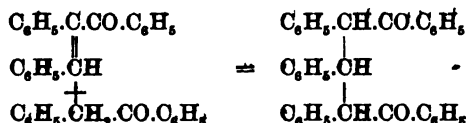
1. Monomolekulare Ester mit wesentlich den Eigenschaften anderer Ester.
2. Polymolekulare Ester, nicht flüchtig und schwer krystallisierbar, auch dann, wenn die gewöhnlichen Ester diese Eigenschaften in hohem Grade besitzen. (LIEBIG'S Ann. 280. 167—206. 29/8. Halle a/S. Chem. Univ.-Lab.)

WACHTER.

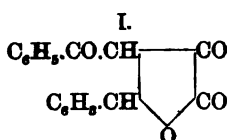
B. Knoevenagel, 1,5-Diketone. Zur Darstellung von 1,5-Diketonen wurden mehrere Wege eingeschlagen. Sämtliche primäre und sekundäre Amine bewirken die Kondensation von Körpern vom Typus des Acetessigesters mit Aldehyden unter Bildung symmetrischer 1,5-Diketone nach dem Schema:



Die Menge des Amins ist am besten $\frac{1}{100}$ Mol.; der Chemismus der Einw. der Amine konnte noch nicht aufgeklärt werden. Tertiäre Amine riefen keinerlei Wirkung hervor. Ein zweiter Weg, der namentlich zur Gewinnung asymmetrischer 1,5-Diketone benutzt wurde, beruht auf der Anlagerung von Körpern, welche saure Methylenwasserstoffatome enthalten, an ungesättigte Verbb. unter dem Einfluss von Natriumalkoholat. — So entsteht Benzamaron aus Benzylidenesoxybenzoin u. Desoxybenzoin nach der Gleichung:



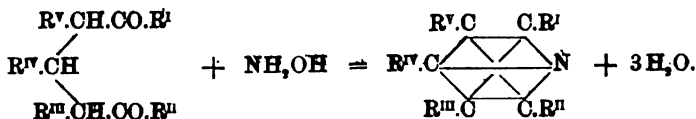
Bei der Namenbildung wird der an die ungesättigte Verb. angelagerte Bestandteil vorangestellt, z. B. Desoxybenzoin-benzylidenacetophenon. In gleichem Maße wie das Natriumalkoholat besitzen auch die primären und sekundären Basen die



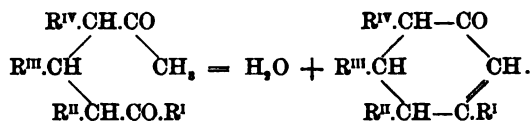
Fähigkeit, Körper mit sauren Methylenwasserstoffatomen an ungesättigte Verbindungen anzulagern, u. hieraus ergab sich ein dritter Weg zur Darstellung symmetrischer u. asymmetrischer 1,5-Diketone. Ein einzelnes 1,5-Diketon, das Desoxybenzoinbenzylidenacetophenon, wurde durch Einw. des Desoxybenzoins

auf das Ketophenylparakophenon, Formel I., erhalten.

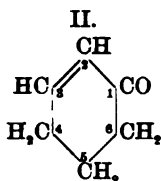
Die auf diesen Wegen erhaltenen 1,5-Diketone wurden mit Hydroxylamin behandelt, um zu prüfen, ob hierbei in allen Fällen *Pyridinderivate* nach dem Schema entstehen:



In der That gelang diese Bildung in vielen Fällen, namentlich dort, wo an Stelle der Radikale R^I und R^{II} sich Phenolgruppen befanden. Die Rk. wird aber bei denjenigen Diketonen, die an Stelle der Radikale R^I oder R^{II} eine Methylgruppe enthalten, dadurch eingeschränkt, daß in Ggw. gelinde wirkender Kondensationsmittel diese Ketone unbeständig sind und unter Abspaltung von einem Molekül Wasser in Derivate des Tetrahydroketobenzols übergehen:



Den hierbei entstehenden Körpern liegt das Keton, Formel II., zu Grunde, welches als Δ_4 -Keto-R-hexen zu bezeichnen ist. Daß diese Verbb. wirklich auf die angegebene Formel zurückzuführen sind, wird durch zahlreiche Gründe bewiesen. Sie enthalten die Ketongruppe, da sie Oxime und Hydrazone geben und bei Erhitzung mit Ammoniumformiat Basen, z. B. das Tetrahydrotoluidin, bilden. Die Existenz einer Doppelbindung wird durch das Verhalten gegen Brom erwiesen. Die in der Kälte

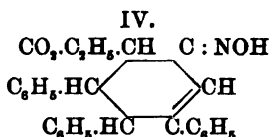
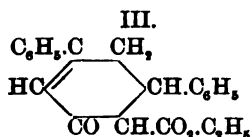


entstehenden Bromadditionsprodukte sind unbeständig und gehen unter Abspaltung von HBr in Phenole, z. B. in m-Kresol, über. Daß die Körper einen Ring von sechs Kohlenstoffatomen enthalten, wird außerdem dadurch bewiesen, daß das 3,4,5-Triphenyl- Δ_4 -keto-R-hexen sich in ein ν -Triphenylbenzol überführen läßt. Die angegebene Formel II. der Körper dieser Klasse weist auf deren nahe Verwandtschaft zum Campher hin, und diese Verwandtschaft folgt auch aus der großen Ähnlichkeit vieler dieser Verbb. mit dem Campher in chemischer, physikalischer u. physiologischer Beziehung.

I. (Nach Versuchen von H. Schmidt.) Bei der Einw. von HCl auf Benzoylbrenztraubensäureester und Benzaldehyd entstand nicht, wie erwartet worden war, Benzylidenbrenztraubensäureester, sondern *Ketophenylparakophenon*, Formel I., welches bei 212° schm. und bei weiterer Erwärmung unter Abspaltung von CO und CO₂ in *Benzylidenacetophenon*, C₆H₅.CO.CH : CH.C₆H₅, F. 58°, übergeht. Bei Einw. von Desoxybenzoin in Ggw. von Natriumalkoholat auf Ketophenylparakophenon bildet sich *Desoxybenzoin-benzylidenacetophenon*, C₆H₅.CO.CH₂.CH(C₆H₅).CH(C₆H₅).CO.C₆H₅, F. 189°, welches durch Hydroxylamin in $\alpha\beta\gamma$ -Tetraphenylpyridin, F. 179°, verwandelt wird. Als Zwischenprod. der Umwandlung bildet sich das bei 212° schm. *Oxim des Desoxybenzoin-benzylidenacetophenons*, welches unter der Einw. von HCl-Gas in das Tetraphenylpyridin verwandelt wird. Das beschriebene Desoxybenzoin-benzylidenacetophenon läßt sich einfacher durch Anlagerung von Desoxybenzoin an Benzylidenacetophenon bereiten. Durch Kondensation von 1 Mol. Benzaldehyd mit 2 Mol. Benzoylbrenztraubensäureester bei Ggw. von Diäthylamin oder Piperidin entsteht der bei 162° schm. *Benzylidendibenzoylbrenztraubensäureester*, C₆H₅.CO.CH(CO.CO₂.C₆H₅).CH(CO.CO₂.C₆H₅).CO.C₆H₅, der sehr unbeständig ist u. deshalb nicht in ein Triphenylpyridin übergeführt werden konnte. Um auf anderem Wege zu diesem zu gelangen, wurde durch Kondensation mit Diäthylamin aus Benzoyl-eesigester und Benzaldehyd der *Benzylidendibenzoylessigester*, C₆H₅.CO.CH(CO₂.C₆H₅).CH(C₆H₅).CH(CO₂.C₆H₅).CO.C₆H₅, F. 95°, dargestellt, der bei Erwärmung mit Hydroxylamin auf 120–130° das $\alpha\alpha'\gamma$ -Triphenyl- $\beta\beta'$ -dicarboxäthylpyridin giebt. *Methylen-dibenzoylessigester*, C₆H₅.CO.CH(CO₂.C₆H₅).CH₂.CH(CO₂.C₆H₅).CO.C₆H₅, F. 86°, wurde durch Kondensation von 1 Mol. Formaldehyd mit 2 Mol. Benzoylessigester bei Ggw.

von Diäthylamin dargestellt. Bei der Einw. von Acetessigester auf Benzylidenacetophenon in Gegenwart von Natriumalkoholat entsteht primär ein Diketon, welches an sechster Stelle der einen Carbonylgruppe gegenüber eine Methylgruppe enthält, und daher unter dem Einfluß des Alkalis sofort in *3,5-Diphenyl-6-carboxäthyl-Δ₂-keto-R-hexen*, Formel III., F. 109°, übergeführt wird. Letzteres spaltet bei Erhitzung mit verd. HCl auf 160° die Carboxäthylgruppe ab u. giebt das bei 70–72° schm. *3,5-Diphenyl-Δ₂-keto-R-hexen*.

II. (Nach Versuchen von H. Vieth.) Durch Einw. von $\frac{1}{10}$ Mol. Kali auf gleiche Moleküle Cinnamylanisol und Desoxybenzoin entstand das bei 106° schm. *Desoxybenzoin-p-cinnamylanisol*, $\text{CH}_3\text{O.C}_6\text{H}_4\text{CO.CH}_2\text{CH(C}_6\text{H}_5\text{).CH(C}_6\text{H}_5\text{).CO.C}_6\text{H}_5$, welches durch Einw. von Hydroxylamin in ein unreines Prod. übergeführt wurde, aus dem ein Pyridinderivat nicht mit Sicherheit zu isolieren war. Ebenso wie Desoxybenzoin lassen sich an p-Cinnamylanisol andere Körper mit labilen H-Atomen anlagern, und es entstand mit Malonsäureäthylester ein bei 160° unter CO_2 -Abspaltung schm. Körper $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_6$, mit Benzylcyanid ein bei 201° schm. Körper der Formel $\text{CH}_3\text{O.C}_6\text{H}_4\text{CO.CH}_2\text{CH(C}_6\text{H}_5\text{).CH(C}_6\text{H}_5\text{).CO}_2\text{H}$. — Bei der Kondensation von *Benzylidenacetessigester* mit Desoxybenzoin entstehen je nach der Menge u. der Natur des angewandten Kondensationsmittels verschiedene Prodd. Bei Anwendung von weniger als $\frac{1}{2}$ Mol. Kali oder 1 Mol. Natriumalkoholat entsteht *Desoxybenzoin-benzylidenacetessigester*, $\text{CH}_3\text{CO.CH(CO}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{).CH(C}_6\text{H}_5\text{).CH(C}_6\text{H}_5\text{).CO.C}_6\text{H}_5$, F. 123°, der mit Hydroxylamin nicht unter Austritt von 3 Mol. W. und Bildung eines Pyridinderivates reagiert, sondern unter Austritt von 2 Mol. W. ein bei 150–155° schm. Oxim der Formel IV.



giebt. Durch die Einw. von HCl-Gas auf die alkoh. Suspension des bei 123° schm. Prod. wurde das dem Oxim zu Grunde liegende Keton, das bei 184° schm. *3,4,5-Triphenyl-6-carbäthoxyl-Δ₂-keto-R-hexen*, dargestellt. Dasselbe geht bei mehrtündigem Kochen mit etwas weniger als 2 Mol. was.-alkoh. Kali in das bei 138° schmelzende *Iso-3,4,5-triphenyl-Δ₂-keto-R-hexen* über, welches auch durch Kochen eines Gemenges gleicher Moleküle Benzylidenacetessigester u. Desoxybenzoin mit weniger als 2 Mol. Kalilauge in A. oder durch Anwendung von mehr als der oben angegebenen Menge Alkali bei der Kondensation von Benzylidenacetessigester mit Desoxybenzoin erhalten wird. Kocht man diese Verbindung mit Kali, so lagert sie sich in eine bei 186° schm. isomere Verb., das *3,4,5-Triphenyl-Δ₂-keto-R-hexen*, um, welche auch direkt aus Benzylidenacetessigester u. Desoxybenzoin durch Kochen in A. mit etwas mehr als 2 Mol. Kali erhalten wird. Wahrscheinlich sind die beiden Verbb. nicht stereo-isomer, sondern es entsteht beim Kochen mit Ätzkali die höher schm. aus der Verb. vom F. 138° durch Verschiebung einer Doppelbindung. Das Oxim der Isoverb. hat F. 120°, das des anderen Ketons F. 209°. Durch Dest. mit wasserfreiem Chlorzink erhält man aus beiden Ketonen das bei 150–155° schm. *o-Triphenylbenzol*. Bei der Einw. von Brom auf die beiden Ketone entstehen Dibromsubstitutionsprodukte vom F. 218°, resp. 175°. Durch Kaliumpermanganat wird die Isoverb. leicht, das bei 186° schm. Keton nicht oxydiert, und dadurch wird die Stereoisomerie der beiden Verbb. unwahrscheinlich gemacht. NH_3 wirkt auf Benzylidenacetessigester u. Desoxybenzoin nicht einfach kondensierend ein, sondern das NH_3 bildet mit dem wahrscheinlich primär entstandenen Diketon den bei 170° schm. *Methyltriphenyläthyropyridinmonocarbonsäureester*, $\text{C}_{27}\text{H}_{27}\text{O}_2\text{N}$. — Es gelang nicht, Acetessigester unter

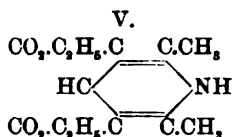
dem Einfluß von Natriumalkoholat an Benzylidenacetessigester anzulagern, wohl aber konnte *Benzylidendiacetessigester* durch Einw. von Acetessigester auf Benzaldehyd in Ggw. von etwas Diäthylamin gewonnen werden. Durch Einleiten von HCl-Gas in die Lsg. des Esters in absolutem A. wurde unter Ringbildung das bei 87–88° schmelzende *3-Methyl-5-phenyl-4,6-dicarboxäthyl- Δ_2 -keto-R-hexen* gewonnen, dessen Oxim F. 173° besitzt.

III. (Nach Versuchen von R. Werner.) Ebenso wie an Benzylidenacetessigester lassen sich Körper vom Typus des Acetessigesters auch an *Benzylidenacetylaceton* anlagern. Dessen Chlorhydrat entsteht durch Einleiten von HCl-Gas in der Kälte in ein Gemenge gleicher Moleküle Acetylaceton und Benzaldehyd und geht beim Erwärmen auf 104–105° unter Zers. in Benzylidenacetylaceton, $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CO}\cdot\text{CH}_3$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{HC}$

K_{15} , 185–188°, über. An dasselbe lagert sich unter der Einw. primärer oder sekundärer Amine Acetylaceton an, und es entsteht *Benzylidendiacetylaceton*, $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{HC}\cdot\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{CH}(\text{CH}_2\text{CO})_2$, F. 166°, welches mit 1 Mol. Hydroxylamin sich unter Abspaltung von 2 Mol. W. und Bildung eines bei 145° schm. Körpers vereinigt, dessen Konstitution noch nicht aufgeklärt ist. Analog verläuft die Rk. mit Phenylhydrazin, wobei ein bei 177° schm. Körper entsteht. Kocht man Benzylidendiacetylaceton mit Kalilauge, so bildet sich *3-Methyl-5-phenyl- Δ_2 -keto-R-hexen*, F. 35–36°, K_{15} , 195°, dessen Oxim F. 115° besitzt. Dasselbe Hexen entsteht auch aus dem von VIET (s. o.) dargestellten *3-Methyl-5-phenyl-4,6-dicarboxäthyl- Δ_2 -keto-R-hexen* beim Kochen mit Kalilauge; es entsteht ferner beim Kochen von Benzylidendiacetessigester mit 10%iger Kalilauge, sowie aus *Acetessigester-benzylidenacetylaceton*. Dieser Körper bildet sich, wenn man auf ein Gemenge von Benzylidenacetylaceton mit Acetessigester unter Kühlung einige Tropfen Diäthylamin einwirken läßt; er hat F. 156° und wird beim Kochen mit wss. Kalilauge in das oben erwähnte Keton vom F. 35–36° verwandelt. — Beim Einleiten von HCl-Gas in die Lsg. des Benzylidendiacetylacetons in absol. A. entsteht unter Austritt von 2 Mol. W. aus 1 Mol. des Acetons ein bei 152° schm. Körper, der vielleicht eine eigenartige, aus zwei in m-Stellung aneinander gelagerten sechsgliedrigen Ringen gebildete Struktur besitzt u. dann dem Anhydrid der Hexahydroisophtalsäure nahe stehen würde. — Durch Anlagerung von Desoxybenzoin an Benzylidenacetylaceton in Ggw. von Diäthylamin entsteht *Desoxybenzoin-benzylidenacetylaceton*, $(\text{CH}_3\text{CO})\text{HC}\cdot\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, F. 191–192°, das mit Hydroxylamin unter Austritt von nur einem Molekül W. und Bildung eines bei 205–206° schm. Körpers von unsicherer Konstitution reagiert. Läßt man Desoxybenzoin-benzylidenacetylaceton mit etwas weniger als einem Mol. Natriumalkoholat mehrere Tage in der Kälte in Berührung, so bildet sich das bei 221° schmelzende *3,4,5-Triphenyl-6-acetyl- Δ_2 -keto-R-hexen*, während bei Anwendung von 3 Mol. Natriumalkoholat und Erwärmung unter Abspaltung der Acetylgruppe das bei 186° schm. *3,4,5-Triphenyl- Δ_2 -keto-R-hexen* gebildet wird. — Zimmtaldehyd kondensiert sich unter dem Einfluß von Diäthylamin oder Piperidin mit 2 Mol. Acetessigester unter Bildung des bei 160–161° schm. *Styrylidendiacetessigesters*, $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CH}(\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{CH}(\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{CH}(\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$, welcher beim Einleiten von HCl-Gas in seine alkoh. Lsg. das bei 127° schm. *3-Methyl-5-styro-4,6-dicarboxäthyl- Δ_2 -keto-R-hexen* und bei Behandlung mit Kalilauge unter Verseifung der Carboxäthylgruppen und Abspaltung von CO_2 *3-Methyl-5-styro- Δ_2 -keto-R-hexen*, F. 56°, giebt; das Oxim des letzteren Körpers hat F. 176–177°.

IV. (Nach Versuchen von A. Klages.) Auch zur Kondensation von Formaldehyd mit Acetessigester erwiesen sich Diäthylamin und Piperidin am meisten geeignet. Der hierbei entstehende *Methylidendiacetessigester*, $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CH}(\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$, ist ein leicht zersetzliches, farb- und geruchloses Öl u. geht mit NH_3

fast vollständig in *Dihydrokolidindicarbonäurediäthylester*, Formel V., F. 74—75°, über,



welcher identisch ist mit dem von GRIESS u. HARROW aus Hexamethylentetramin und Acetessigester dargestellten Prod. Der Methylendiacetessigester spaltet leicht schon bei der Dest. mit Wasserdampf W. ab und geht dabei in *3-Methyl-4,6-dicarboxäthyl-Δ₁-keto-R-hexen* über, ein Öl vom K₂₁. 190—205°, das leicht

bei Verseifung mit W., Basen oder Säuren beide Carboxäthyle abspaltet und dabei in *3-Methyl-Δ₁-keto-R-hexen* übergeht, ein leicht bewegliches, bei 200—201° sd. Öl, welches mit dem von HAGEMANN aus Mäthylenjodid und Natracetessigester erhaltenen identisch ist. Es addiert sehr leicht Brom und bildet ein unbeständiges Dibromid, welches unter HBr-Abspaltung in *m-Kresol* übergeht. Das Oxim des Hexens bildet Krystalle vom F. 63°, ist sehr leicht flüchtig, hat K₁₈. 130—131° und giebt ein bei 159° schm. Chlorhydrat u. ein bei 116° schm. Benzoylderivat. Das *Hydrazon* ist ein Öl vom K₁₅. 200—205°. Bei der Einwirkung von Ammoniumformiat auf das *3-Methyl-Δ₁-keto-R-hexen* entsteht das *Tetrahydro-m-toluidin*, eine Fl. vom K₇₀. 152 bis 155°, campherähnlichem Geruch und stark basischen Eigenschaften. Der Harnstoff der Base entsteht durch Umlagerung ihres Cyanats u. hat F. 176°, der Phenylsulfoharnstoff hat F. 122°.

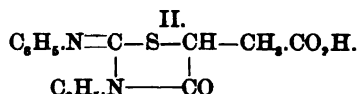
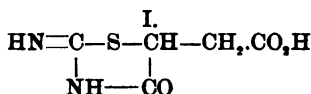
Wie Formaldehyd läßt sich in Ggw. von Diäthylamin oder Piperidin auch Acetaldehyd mit Acetessigester kondensieren, und es entsteht hierbei *Äthylidendiacetessigester*, CH₃.CO.CH(CO₂C₂H₅).CH(CH₃).CH(CO₂C₂H₅).CO.CH₃, F. 79—80°. Derselbe spaltet leicht, schon bei Dest. im Vakuum, W. ab und geht in *3,5-Dimethyl-4,6-dicarboxäthyl-Δ₁-keto-R-hexen* über, ein Öl vom K₂₂. 225—230°. Das bei 175° schm. Oxim desselben entsteht bei Einw. von Hydroxylamin auf den Äthylidendiacetessigester. Bei der Einw. von Brom auf das Hexen entsteht ein unbeständiges Dibromid und aus diesem eine bei 128° schm. *Dimethylacrysoisophtalsäure*. Durch Alkalien oder Säuren werden aus dem Dimethyldicarboxäthylketohehexen die beiden Carboxäthylgruppen abgespalten; als Zwischenprod. erhält man ein Gemisch zweier isomerer Monocarboxäthylverb., die beide K₂₀. 155—156°, K₇₀. 276—278° besitzen. Das als Endprodukt der Verseifung erhaltene *3,5-Dimethyl-Δ₁-keto-R-hexen* ist eine leicht flüchtige, bewegliche Fl. vom K₇₀. 211° und identisch mit dem von HANTZSCH bei der Spaltung des Dihydrokolidindicarbonsäureesters erhaltenen Nebenprodukt. Das Oxim des Ketons schmilzt unscharf zwischen 70 und 78° und ist sehr flüchtig, das *Hydrazon* hat F. 76—78°. Bei Behandlung des Ketons mit Benzaldehyd treten zwei H-Atome des Ketons mit dem Aldehydsauerstoff aus, und es entsteht ein Keton mit ungesättigter Seitenkette, das bei 102° schm. *3,5-Dimethyl-6-benzyliden-Δ₁-keto-R-hexen*, dessen Oxim F. 133—134°, und dessen Hydrazon F. 181° besitzt. Bei der Einw. von Brom auf das *3,5-Dimethyl-Δ₁-keto-R-hexen* entsteht ein Dibromid und ein Tetrabromid, und aus ersterem bei Erwärmung auf 100—120° unter Abspaltung von HBr das *s-Xylenol* vom F. 64° und K. 220—221°. Das *Tetrahydro-s-xylylidin* läßt sich sowohl durch Reduktion des Oxims von *3,5-Dimethyl-Δ₁-keto-R-hexen*, als durch Erhitzung des Ketons mit Ammoniumformiat darstellen. Das Tetrahydro-s-xylylidin ist eine sehr starke, bei 169—170° schmelzende Base, sehr flüchtig und im chemischen Verhalten dem Bornylamin und Tetrahydro-β-naphtylamin ähnlich. Der Harnstoff der Base hat F. 185°, der Phenylsulfoharnstoff F. 172°. (LIEBIG'S ANN. 281. 25—126. 13/8.)

BODLÄNDER.

C. Glücksmann, *Über die Verbindungsfähigkeit der Blausäure mit Benzaldehyd*. E. UTESCHER (Pharm. Post 27. 311) ist der angeblichen Behauptung Vfs. u. a. entgegengetreten, wonach sich freier Benzaldehyd u. freie HCN in verd. Lag. nicht direkt vereinigen, und hat angegeben, daß sich selbst 0,1%ig. HCN-Lag. direkt, und zwar zunächst

sehr schnell mit Benzaldehyd verbindet, schneller in wss.-alkoh. Lsg. als in wss. Lsg. Vf. zeigt nun, daß er diese Behauptung gar nicht aufgestellt, sondern nur als Zitat aus einer Arbeit von FELDHAUS übernommen habe. Ferner beweist er durch eine Anzahl von Verss., daß in der angewendeten starken Verd. HCN auf Benzaldehyd minimal und äußerst langsam einwirkt. Die übrigen Einwände UTESCHER's sind auf eine oberflächliche Durchsicht der Arbeit des Vfs. (S. 116 und 348) zurückzuführen. (Pharm. Post 27. 389—92. Czernowitz, Lab. d. Univ.) HEFELMANN.

Rud. Tambach, Über Thiohydantoinessigsäure und Diphenylthiohydantoinessigsäure. Die Rk. von Sulfoharnstoff und Diphenylsulfoharnstoff auf Monobrombernsteinsäure verläuft derjenigen auf Monochloressigsäure (VOLHARD, MÄLY) analog, indem das Hauptprod. eine Essigsäure ist, in der ein Atom Wasserstoff des Methyls durch das aus dem zweiten Essigsäurerest der Bernsteinsäure und dem Sulfoharnstoff entstandene Thiohydantoin ersetzt ist. Dementsprechend wurden die Namen für die betreffenden Verbb. gewählt. 1. *Thiohydantoinessigsäure* (I), $C_6H_5N_2SO_4$ (Zers. 210° , farblose Prismen aus sd. W.; unl. in k. W., A. Ä., Bzl., Chlf.; ll. in NH_4 , Alkalicarbonat, verd. Salzsäure), sowohl Säure als Base, erhalten durch Zusammenreiben und kurzes Erwärmen von Sulfoharnstoff (5 g) und Monobrombernsteinsäure (12,9 g), liefert folgende Salze: a. *Ammoniumsalz*, $C_6H_5N_2O_4SNH_4 \cdot H_2O$, farblose, glänzende, sechseckige, asymmetrische Krystalle, kurzprismatisch nach der Vertikalaxe; aus verd. Ammoniak. — b. *Natriumsalz*, $C_6H_5SN_2O_4Na \cdot 3H_2O$, Krystalle. — c. *Bleisalz*, $(C_6H_5SN_2O_4)_2Pb$, weißer Nd. aus mikr. Nadelchen; aus verd. Lsg. Nadelrosetten. — d. *Salzsaures Salz*, Nadeln aus Salzsäure. — e. *Platindoppelsalz*, $C_6H_5O_4N_2SCl_2PtCl_4 \cdot H_2O$, schwach gelbe, viereckige Blättchen; durch W. zerlegt. — Durch Kochen (zwei Stunden) der Thiohydantoinessigsäure mit mäßig verd. Salzsäure resultiert die *Dioxythiazolessigsäure*, $C_6H_5O_4NS$ (monosymmetrische, farblose Prismen, F. $168,5$ bis 169° , sl. in h. W.). Durch überschüssiges Barytwasser wird die Thiohydantoinessigsäure beim Kochen in *Thioäpfelsäure*, $HOC-CH_2-CH(OH)-CO_2H$ (F. 149 bis 150° , entgegen nach Carius Schwärzung bei 100° , undeutlich krystallinische M. aus Ä.) und wahrscheinlich Cyanamid NH_2CN zersetzt.



2. *Diphenylthiohydantoinessigsäure* (II), $C_{11}H_{11}N_2O_4S$ (F. $189-189,5^\circ$, regelmäßige, viereckige Blättchen aus A., ll. in A., unl. in W., l. in Ammoniak), erhalten durch Schmelzen von Diphenylsulfoharnstoff (10 g) mit Monobrombernsteinsäure unter fortwährendem Umrühren und wiederholte Behandlung der Schmelze mit A., giebt ein nadelförmiges Ammoniumsalz (durch W. zersetzt) und ein salzsaures Salz (F. 193 bis 195° ; verflüchtigt bei 197° , Prismen, durch W. zersetzt in die Komponenten), liefert beim Kochen (zwei Stunden) mit mäßig verd. Salzsäure die *Phenyldioxythiazolessigsäure*, $C_{11}H_9SNO_4$ (F. $146-147^\circ$, Prismenrosetten, ll. in sd. W., fast unl. in k. W. — *Silbersalz*, $C_{11}H_9SNO_4Ag$) und spaltet sich beim Kochen mit konz. Barytlsg. in Diphenylharnstoff, $(C_6H_5NH)_2CO$ (F. 237° , seideglänzende Prismen aus A.) und Thioäpfelsäure. (LIEBIG's Ann. 280. 233—46. 29/8. Halle a/S. Chem. Univ.-Lab.)

WACHTER.

Charles Lepierre, Analyse eines havarierten Käses. Extraktion eines neuen Ptomain's. Ein Schafkäse, der keine giftigen Metalle enthielt, hatte bei einer Anzahl von Personen schwere Verdauungsstörungen hervorgerufen. Als Grund der Giftwirkung wurde ein *Ptomain* erkannt von der Gruppe der Cu-Acetat fällenden Ptomaine. Erhalten wurden mehrere Dezigramme einer gut krystall. Base der Formel: $C_{16}H_{21}N_3O_4$. Geruchlos, bitter, schwach sauer gegen Phenolphthaleïn, swl. in W., l.

in A. Das krystall. Chlorhydrat ist ll. in W. und bildet große Nadeln; das PtCl_4 -Salz und AuCl_3 -Salz sind krystall. $(x)_D = +11.3$. Die Salze geben Ndd. mit saurem Na-Phosphomolybdat und J—KJ. Tannin fällt nicht. (Rev. intern. falsific. 7. 206.)
HEFELMANN.

Analytische Chemie.

C. A. Lobry de Bruyn, *Das Oleorefraktometer in der Butteranalyse*. H. D. RICHMOND hatte vor zwei Jahren behauptet, daß normale Butter im Oleorefraktometer von AMAGAT und JEAN 28—34° anzeige, daß Butter unter 28° wahrscheinlich Margarine enthalte und solche unter 20° mindestens 50% Margarine enthalte, so daß sich in diesem Falle eine Bestimmung der flüchtigen Fettsäuren erübrige. Schon vor mehreren Jahren hatten Vf. u. VAN LEENT gegenüber JEAN darauf aufmerksam gemacht, daß eine große Anzahl reiner holländischer Buttersorten mit normaler REICHERT-MEISSL'scher Zahl im Oleorefraktometer 21—26° zeigen, und daß verschiedene Margarinesorten sehr abweichende Zahlen geben können. Für Margarine lagen die Angaben des Oleorefraktometers zwischen -10° und $+4^\circ$ (vergl. S. 668). Die Behauptungen RICHMOND's sind also unzutreffend. — Die Verseifung der Butter nach KREIS mittels H_2SO_4 führt Vf. mit einer Säure von D. 1,80—1,82 aus. Zur Oxydation der frei werdenden SO_2 benutzt Vf. H_2O_2 . Auf diese Weise erhält man um ca. 1 höhere Zahlen als bei der Verseifung nach KREIS u. Oxydation mit KMnO_4 , nach PINETTE. (Chem.-Ztg. 18. 1400—1.)
HEFELMANN.

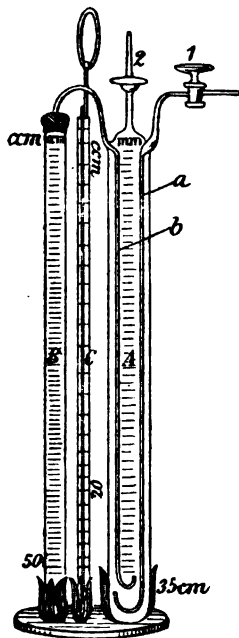


Fig. 49.

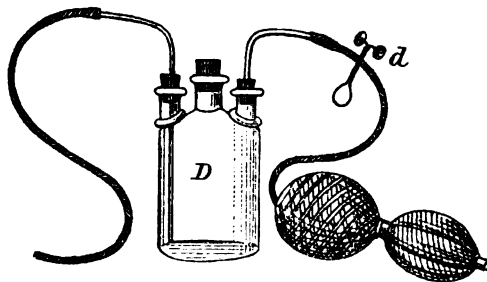


Fig. 50.

C. Kippenberger, *Ein einfacher Apparat für gasanalytische Zwecke*. Der nebenstehend (Fig. 49) abgebildete Apparat funktioniert in der Weise, daß das zu analy-

sierende Gas, resp. Gasgemisch durch Röhre *a* in den Cylinder *A* eintritt; die hier befindliche Fl. reinigt das Gas, bezw. bewerkstelligt bei mehreren Gasen die Absorption eines derselben. Hat man z. B. Wasserstoff von Kohlensäure zu trennen, so wird *A* mit Kalilauge gefüllt. Der Wasserstoff sammelt sich oberhalb der Flüssigkeitsäule an und verdrängt ein gleiches Volum Fl., welches durch Röhre *b*, deren Inhalt gleich dem der Röhre *a* ist, abfließt und in *B* gemessen wird. Vor Beginn der Operation wird die in Röhre *a* befindliche Fl. durch Einleiten eines in der vorgelegten Fl. löslichen Gases vollständig entfernt, wodurch auch Röhre *b* gefüllt wird. Mit demselben Gase treibt man dann zum Schluß die zu messenden Gase aus dem Entwicklungsgefäß vollständig in den Apparat über. Während der Gasentwicklung wird die Temperatur durch Einstellen des Apparates in W. konstant gehalten. War die Entwicklung stürmisch, so nimmt das in *A* angesammelte Gas naturgemäß ein größeres Volum ein, als unter normalen Verhältnissen, und die Fl. in *b* tritt zurück. Man verbindet deshalb, nachdem das zu messende Gas vollständig übergetrieben ist, Röhre *b* mit der Meßröhre *C*, aus welcher dann in dem Maße, als sich das Gasvolum in *A* zusammenzieht, Fl. abgehoben wird, deren Quantität abgelesen und von der in *B* befindlichen abgezogen wird. Zur Ermittlung des in *A* herrschenden Überdruckes dient die in *A* eingezetzte Centimeterskala. Die Reduktion auf Normalzustand geschieht in bekannter Weise. Die Füllung des Apparates mit Fl. geschieht mittels der mit Gummiballon versehenen WOLFF'schen Flasche (Fig. 50), welche die Flüssigkeit enthält, durch die Röhre *b* hindurch; auf demselben Wege kann man den Apparat schnell entleeren, indem man den mittleren Stopfen der Flasche entfernt, so daß Röhre nebst Gummischlauch als Heber wirken. — Der Apparat eignet sich zur Bestimmung einer ganzen Reihe von Gasen: H, N, O, H₂S (Absorptionsflüssigkeit, Kupfersulfatlösung) etc., einer Anzahl organischer Gase und Gasgemenge etc. Auch bei seiner Anwendung als Azotometer bei Stickstoffbestimmungen erhielt Vf. brauchbare Zahlen. Cylinder *A* eignet sich auch für qualitative Zwecke zum Auffangen eines Gases und zur Probeentnahme. (Z. angew. Ch. 1894. 517—20. 19. München. Pharm. Inst. u. Lab. f. angew. Ch. d. Univ.)

MEYER.

H. Thomälen, *Über die von Rüdorff empfohlenen Methoden der quantitativen Analyse durch Elektrolyse* (vergl. S. 448). 16 frisch gefüllte MEIDINGER'sche Ballon-elemente standen zur Verfügung. Bei Hintereinanderschaltung lieferten zum Schluß:

8 Elemente	3,1 ccm Knallgas (2,6 nach RÜDORFF)
6 „	2,8 „ „ (1,9 „ „)
4 „	1,9 „ „ (1,2 „ „)
2 „	0,05—0,07 ccm Knallgas (0,02 nach RÜDORFF).

Vf. wirft angesichts der so beträchtlich verschiedenen Leistungen der Elemente die Frage auf, ob die von RÜDORFF für genügend erachtete Angabe der Zahl der Elemente als Maß für die Stromstärke gelten könne, und verneint diese Frage. Der Widerstand der Elemente hängt ab von der Konz. der CuSO₄-Lsg. in der Nähe der +Elektrode, und gerade hierbei wurden große Verschiedenheiten bei den einzelnen Elementen bemerkt.

1. *Kupfer* (CuSO₄). A. Zusatz von HNO₃. Bei sechs Elementen wurden brauchbare Zahlen, bei zwei Elementen zu niedrige Werte erhalten. — B. Zusatz von H₂SO₄. Dieselben Ergebnisse wie unter A. — C. Zusatz von NH₄NO₃ und NH₃. Bei sechs Elementen brauchbar. — 2. *Quecksilber*. Bei Zusatz von HNO₃ oder Weinsäure und NH₃ oder HNO₃, Na₂P₂O₇, NH₃ auch bei zwei Elementen brauchbar; als unbrauchbar erwies sich Zusatz von KCN bei zwei Elementen. — 3. *Silber* (AgNO₃). Zusatz von KCN. Die Ndd. hafteten nicht fest, gaben aber bei sechs wie drei Elementen brauchbare Zahlen. — 4. *Nickel* [Ni(NH₄)₂(SO₄)₂]. Zusatz von (NH₄)₂SO₄ und NH₃. Bei vier und sechs Elementen brauchbare Werte. — 5. *Kobalt* [CoK₂(SO₄)₂]. Zusatz

wie unter 4. Für 0,3 g Metall reichten acht Elemente bei weitem nicht aus, auch bei 0,13 g Co waren in der abgegossenen Fl. noch 1,3 mg Metall. — 6. *Kadmium* (CdSO_4). Zusatz von KCN. Selbst bei sechs Elementen keine vollständige Fällung. — 7. *Mangan* [$\text{Mn}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$]. Zusatz von H_2SO_4 . MnO_2 haftete nicht fest an der Schale. — 8. *Zink* [$\text{Zn}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$]. Die Resultate fielen zu hoch aus. — 9. *Eisen* [FeCl_2 , $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$, Ferrikaliumoxalat]. Zusatz von NH_4 -Oxalat. Nahezu quantitative Fällung bei acht Elementen, in vielen Fällen genügte die vorgeschriebene Menge von NH_4 -Oxalat nicht. — 10. *Blei* [$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$]. Bei vier Elementen brauchbar. Zusatz von $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ erscheint als bedenklich. — 11. *Zinn* (Zinnammoniumchlorid). Zusatz von NH_4 -Dioxalat. Gute Resultate. — 12. *Wismut* (bas. Wismutnitrat). Zusatz von $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7$, K-Oxalat, K_2SO_4 . Der Nd. ist schwammig und grauschwarz; je nach der Trockentemperatur verschiedene Ergebnisse.

Günstige Resultate wurden mithin erzielt bei Cu, ammoniakal. Lsg. und sechs Elemente; Hg, sämtliche Lsgg. mit Ausnahme von KCN, 2 El.; Ag, 3 El.; Ni 4 bis 6 El., Pb 4 El.; Sn, 3–6 El.; Bi 4 El. Zwei Fehlerquellen machen exaktes Arbeiten unmöglich, wenn man sich mit der Zahl der Elemente als Maß für die Stromstärke begnügt: 1. schlechte Kontakte, die in jedem Laboratorium unvermeidlich sind; 2. ungleicher Widerstand der Elemente. Angaben über die elektrischen Größen sind daher so zu machen, daß jeder danach arbeiten kann, und daß sie ein sicheres Resultat verbürgen. (Chem.-Ztg. 18. 1353–54. Aachen. Anorg. Lab. d. technischen Hochschule.)
HEFELMANN.

Robert Sachse und Arthur Becker, Die Aufschließung von Silikaten durch Eisenoxydul und Manganooxydul. Die Arbeit war veranlaßt durch Beobachtungen, über die früher (93. I. 578) referiert worden ist. Vff. haben gefunden, daß verschiedene in HCl unlösl. Silikate durch Glühen mit Eisenoxyd oder Braunstein im Wasserstoffstrome l. gemacht werden. Kaolin wird fast vollständig aufgeschlossen, aber auch Orthoklas u. sogar Quarz werden nicht unwesentlich angegriffen. (Landw. Vers.-Stat. 45. 147–51.)
SACHSE.

H. Schweitzer und E. Lungwitz, Eine neue Methode der Kalibestimmung. Von der Thatsache ausgehend, daß durch Oxalsäure in ammoniakal. Lsg. alle alkal. Erden als Oxalate, Fe und Al als Oxyde gefällt werden, schlagen Vff. vor, bei der K-Bestimmung diese Stoffe samt der SO_3 durch Bariumoxalat zu fällen. — Ba-Oxalat enthält häufig BaCO_3 und wird daher am besten durch Füllen einer sd. h. BaCl_2 -Lsg. durch sd. h. NH_4 -Oxalatlsg. hergestellt. Die bequemste Art, das Reagens vorrätig zu halten, ist die, eine bestimmte Menge des Ba-Oxalats mit W. anzurühren, durch tropfenweisen Zusatz von HCl zu lösen und auf ein gewisses Volum aufzufüllen. Von dieser Lsg. setzt man dann so viel zu, als nötig ist, alle SO_3 auszufällen. Das Verfahren arbeitet sehr schnell und exakt, auch bei stark verunreinigten Kalimaterialien; es gestattet auch die Bestimmung des K_2O mittels HClO_4 und bietet endlich Vorteile bei Silikatanalysen. Die Ausführung erhält aus folgenden Beispielen: 1. Superphosphat. 10 g Superphosphat werden mit 500 ccm W. und so viel der Reagenialg. versetzt, als 15 g Ba-Oxalat entsprechen. Dabei wird vorausgesetzt, daß 10 g Superphosphat 1,0 g CaSO_4 und 6 g SO_3 enthalten. Es wird 20 Minuten lang lebhaft gekocht, darauf mit etwas H_2O versetzt, um FeO zu oxydieren, und schließlich mit NH_4 alkal. gemacht. Ein aliquoter Teil des Filtrats der aufgefüllten Lsg. wird eingedampft, gegläht, mit h. W. extrahiert und zur K_2O -Bestimmung unter Zusatz von 1–2 Tropfen HCl wie gewöhnlich benutzt, oder der geglähte Rückstand wird direkt in HCl gel. und mit PtCl_4 behandelt. — 2. Kainit. 10 g des pulverisierten Salzes werden mit der Lsg. des Reagenzes (= 10 g Ba-Oxalat) wie unter 1. behandelt. — Betreffs der Einwände, die HOLLEMAN (93. I. 319) gegen die abfällige Kritik der LINDO-GLADDING'schen Methode seitens der Vff. er-

hoben hatte, verweisen letztere auf die Unterss. ROBINSON's, der nachzuweisen versucht hat, daß alle anerkannten K_2O -Bestimmungsverfahren unzuverlässig seien. Das nach LINDO-GLADDING erhaltene K_2PtCl_6 enthielt SO_2 , CaO , MgO und NH_3 . Der Behauptung ROBINSON's, daß K-Salze bei Ausfällung der SO_2 vom $BaSO_4$ mit niedergelassen werden, pflichten Vf. nicht bei. (Chem.-Ztg. 18. 1320—22.) HEFELMANN.

William Crookes, *Die Trennung der seltenen Erden*. ROWLAND hat (S. 516) versucht, die seltenen Erden in ihre Komponenten zu zerlegen, ohne irgend welche Rücksicht auf die schon vorliegenden umfangreichen Unterss. über diesen Gegenstand zu nehmen. Das einzige von ROWLAND vorgeschlagene Trennungsv erfahren unter Anwendung von Ferrocyankalium ist weder neu, noch besonders wertvoll. (Chem. News 70. 81—82. 17/8.)

BODLÄNDER.

La Réole und Dupin, *Zur Prüfung des Vaselins*. Vaseline wird neuerdings vielfach mit pflanzlichen u. tierischen Fetten vermischt. Zum Nachweis der letzteren verreibt man 5 g Vaseline mit 5 Tropfen $KMnO_4$ -Lsg. bestimmter Konz. im Mörser. Reines Vaseline nimmt eine rosarote Färbung an, bei Ggw. von fremden Fetten wird die Mischung mehr oder weniger stark braun. Das Verf. soll sogar zur quantitativen Bestimmung von Beimischungen brauchbar sein. (L'Union pharm. 1894. Nr. 8; Pharm. Ztg. 39. 641.)

HEFELMANN.

Fernaud Gaud, *Bestimmung des Traubenzuckers*. Vf. schlägt vor, das in der üblichen Weise gefällte Kupferoxyd durch Dekantation auszuwaschen und dann in ein Pyknometer von bekanntem Inhalt zu bringen und mit W. bis zur Marke des Pyknometers nachzuspülen. Aus der Gewichtsveränderung, die das Pyknometer dadurch erfährt, u. aus dem bekannten D. des Kupferoxyduls kann man dessen Menge berechnen. (C. r. 119. 478—79. [3/9.].)

SACHSSE.

E. Beckmann, *Über Milchanalyse. Fettbestimmung*: 25 ccm Milch werden mit dem gleichen Volum W., mit je 2,5 ccm offiz. Bleiesig und $NaHCO_3$ versetzt, der entstandene Nd. wird abfiltriert, der Nd. samt Filter in einen Glaszylinder gebracht u. mit A. ausgeschüttelt. In dem Cylinder befinden sich zur besseren Verteilung des Nda. Glasperlen. Ein aliquoter Teil des Ätherextraktes wird verdunstet u. das rückständige Fett gewogen. — Vf. macht ferner kurze Mitteilungen über Verss., die Bestimmung des Gefrierpunktes der Milch zur Erkennung der Wässerung derselben zu verwerthen. Endlich berichtet Vf. vorläufig über die Trennung von Gelatine und Eiweiß von Pepton durch Formalin. (Pharm. Centr.-H. 35. 508—9. [6/8.]. Aschaffenburg.)

HEFELMANN.

C. A. Lobry de Bruyn, *Die Brüllé'sche Methode zur Untersuchung von Butter*. BRÜLLÉ's Verf. zur Erkennung der Margarine in Naturbutter (vgl. 93. II. 161) beruht bekanntlich auf den verschiedenen Graden der Härte, welche mit HNO_3 oxydierte Natur- und Kunstbutter zeigen. Die Methode ist nur unvollständig publiziert worden, insbesondere fehlt eine genaue Beschreibung des „Oleogrammeters“, womit der Grad der Härte des oxydierten Fettes bestimmt wird. Dasselbe enthält ein Stäbchen, das auf der oxydierten Butter ruht; die Größe des Gewichtes, welches die Einsenkung veranlaßt, dient als Maß der Härte. Bei Naturbutter ist diese ca. 0,25 kg, bei Margarine bis ca. 5 kg. Vf. hat nun einen derartigen Apparat konstruiert, und die Dimensionen so lange abgeändert, bis sich die Ergebnisse denen von BRÜLLÉ näherten. Vf. wog 6 g Butterfett ab, setzte 8 Tropfen rauchender HNO_3 (= 0,270 g) zu, unterließ aber den Bimasteinzusatz. Die Schälchen wurden 1 Stde. lang auf W. von 21° schwimmen gelassen, da es unmöglich erscheint, einen Raum genau auf 21° zu halten, u. in diesem, wie BRÜLLÉ vorschreibt, die Fette erkalten zu lassen. Der Einfluß der Temperatur auf die Resultate ist aber sehr groß. Die Resultate bei 20 Proben waren folgende:

	Oleo- refrakto- meter	REICHERT- MEISSL'sche Zahl	Cylinderförmige Unterfläche, 12 mm Durchmesser			Unter- fläche 10 mm Durchm. 20,5° Kilo- gramme
			16° Kilo- gramme	19,5° Kilo- gramme	21° Kilo- gramme	
1. Kunstbutter	—10	—	>10,0	6,5	4,9	—
2. „	—6	—	10,0	9,10	8,9	—
3. „	—5,6	—	8	—	3,7	—
4. „	+4,5	—	2,7	—	1,7	—
5. „	0	—	—	7,0	4,0	—
6. „	—1	—	7,0	4,2	3,0	—
7. Naturbutter	—22	—	2,7	1,7	1,6	—
8. Kunstbutter	0	—	—	4,4	2,7	—
9. „	+1	—	2,5	—	2,0	—
10. „	0	—	4,4	—	3,0	—
11. „	—	5,0	>10,0	—	6,8	4,6
12. „	—	3,6	10,0	—	6,5	2,8
13. Naturbutter	—	26,3	5,0	—	2,0	1,0
14. „	—	31,8	6,0	—	2,0	—
15. „	—	26,4	1,5	—	1,8	1,0
16. „	—	27,3	> 8,0	—	1,6	1,3
17. „	—	29,8	5,5	—	0,9	0,7
18. „	—	30,3	> 8,0	—	2,2	1,3
19. „	—	26,5	8,0	—	1,0	0,8
20. „	—	27,5	2,6	—	1,6	0,65

Hiernach kann Margarine allerdings eine sehr hohe Zahl geben, allein es giebt Margarinesorten, welche dieselben Zahlen wie Naturbutter liefern (z. B. Nr. 13, 14, 15). Naturbutter giebt niemals hohe Zahlen, so daß einige reine Margarinesorten, welche nur aus tierischen Fetten hergestellt worden sind, sich durch das Verfahren charakterisieren lassen. Vorläufig hält Vf. die vorliegenden Resultate nicht für ermutigend. (Verss. mit Mischbutterarten hat Vf. leider nicht angestellt. BRULLÉ's Verf. ist bekanntlich in Deutschland prämiert worden, wird aber noch immer geheim gehalten, bezw. nur gegen Honorar in Berlin von EDGAR REICH gelehrt und allen größeren Stadtgemeinden Deutschlands zur polizeilichen Marktprüfung empfohlen. Es wird behauptet, daß sich durch das Verf. 10—15% Margarine sicher nachweisen lassen. D. Ref.) (Chem.-Ztg. 18. 1341—42.) HEFELMANN.

A. H. Mahm, Eine neue Methode zur Bestimmung des Fettgehaltes der Milch. 100 ccm Milch werden mit 25 ccm einer Lsg., welche 4,5% KOH, 56% Amylalkohol, 15,5% A. u. 24% eines 30%ig. Salmiakgeistes enthält, in einem Gefäß mit Skalenrohr zum Sd. erhitzt und ca. 25 Min. dabei erhalten, wobei man alle 5 Min. gut schüttelt. Die gebildete Ausscheidung wird in eine Meßröhre gedrückt und aus dem Volum derselben der Fettgehalt direkt an der Skala der letzteren abgelesen. Die dabei verwendeten Digestionsgefäße bestehen aus einem trichterförmigen Glaskörper, dessen unterer Teil mit einem runden Gummiboden geschlossen ist, u. aus der mit dem Glaskörper verschmolzenen Röhre C, die an ihrem freien Ende mit einem Gummischlauch und Quetschhahn hermetisch verschlossen ist und als Skala dient. Eine besondere Vorrichtung dient dazu, die Gefäße im Wasserbade zu befestigen. Man kann mehrere derselben in ein Wasserbad stellen u. daher eine Anzahl von Bestimmungen gleichzeitig ausführen.

Nach vollendetem Erhitzen der Mischungen werden die Quetschhähne geöffnet und die Gummiböden nach innen gedrückt, wodurch die Fl. in den Skalenansatz C

eintritt. Nach Schluß des Quetschhahnes verbleibt die Fl. in dieser Stellung, und man kann die obere Schicht ablesen. Die Skala ist empirisch ermittelt, hat eine Länge von ca. 20 cm, u. es entspricht jeder Teilstrich einem Fettgehalt von 0,05%.

Die größte Differenz der Resultate untereinander beträgt 0,1%, diejenige des Mittels gegenüber der Gewichtsanalyse ist +0,055% (Schwankungen bei 11 Vers. zwischen +0,012% und -0,002%). Von den Resultaten nach SOXHLET's Verfahren differieren die Ergebnisse im Mittel um -0,009%. Bei Magermilch ist es erforderlich, die Mischung statt 15 Minuten 20 Minuten lang im Wasserbade stehen zu lassen. (Milch-Ztg. 23. 555-58. [August.] Chem.-techn. Untersuchungsstelle. Königsberg i. Pr.)

PROSKAUER.

Rudolf Hefelmann, *Die polizeiliche Kontrolle des Verkehrs mit Schweinefett*. Das Butterrefraktometer von ZEISS (Seite 592) leistet auch bei der polizeilichen Kontrolle des Verkehrs mit Speisefetten treffliche Dienste; auch hierbei stehen die Ergebnisse der optischen Prüfung in befriedigender Übereinstimmung mit den Resultaten der qualitativen und quantitativen Analyse, wie durch die Unters. von fünf notorisch echten und 61 Handelsschweinefetten nachgewiesen wird. M. MANSFELD (94. I. 528) hat zuerst das Butterrefraktometer als einen wertvollen Behelf zur Prüfung der Handelsschweinefette erklärt, und E. SPÄTH (S. 497) hat die refraktometrische Prüfung als Vorprobe für amerikanische Schweinefette empfohlen, wenn er auch nicht an eine Vorprobe durch Polizeiorgane gedacht hat, auf welche Vf. mit allem Nachdruck hinweist. Für die Marktpolizei erweist sich das Instrument geradezu als unentbehrlich, wenn es sich darum handelt, ein zutreffendes Bild über den gesamten Markt zu gewinnen. SPÄTH (l. c.) möchte als höchste zulässige Grenzzahl eine Ablenkung von 59,0 bei 25° festlegen, während Vf. die Grenzzahl 59,6 bei 25° annimmt und für ausreichend erklärt. — Die Ergebnisse der refraktometrischen und chemischen Prüfung von 66 Proben Speisefetten deckten sich in allen Stücken. Zur chemischen Prüfung wurden herangezogen: BECHER's Silberreduktionsprobe, WEIMANN's Phosphormolybdänsäureprobe u. HÜBL's Jodzahl. Alle mit neutralen, nichtsagenden und deshalb unverbindlichen Namen, wie: Elsfett, Primafett, Kunstfett, amerikanisches Speisefett etc. belegten Proben ergaben sich als mehr oder weniger stark mit Pflanzenölen verfälscht. Äußerlich ist die Ggw. der Pflanzenöle schon durch eine gelbe oder gelbliche Farbe der Ware kenntlich. Minderwertige Mischprodukte werden jedoch auch unter auf Täuschung direkt berechneten Bezeichnungen verkauft, wie z. B. Freibankschmalz, Hamburger Stadtschmalz, Hamburger Schweineschmalz Imperial.

Auch die reinen amerikanischen Schweinefette gaben sämtlich Jodzahlen über 60. Neben allerlei Abfällen verwenden die Amerikaner vornehmlich Speck zur Darst. des Schweinefettes, und dieser liefert erfahrungsgemäß die höchsten Jodzahlen. SPÄTH fand bei notorisch reinen Schweinefetten Jodzahlen bis 63,6, MANSFELD bis 65,5 u. ENGLER und RUFF ließen auch Schweinefette mit Jodzahlen bis 65,5 unbeanstandet, falls die qualitativen Proben entlastend ausfielen. Vf. schließt sich auf Grund seiner eigenen Beobachtungen diesen Prinzipien der Beurteilung an. Da nach E. SPÄTH (S. 497) bei 1 Jahr alten reinen Schweinefetten die Jodzahl abnorm niedrig, die Refraktion dagegen abnorm hoch ausfällt, so ist beiden Proben bei sehr alten Fetten kein entscheidender Wert beizulegen. Bei oxydierten Fetten werden normale Werte auch nach dem Entsäuern der Proben durch Zusammenreiben mit Natr. carb. sicc. auf dem Wasserbade nicht erzielt, wohl aber bei Fetten, die nur infolge ihres Gehaltes an freien Fettsäuren ranzig geworden sind. Jedenfalls wird es sich bei allen Fett- und Öluntersuchungen empfehlen, die Proben erst im entsäuerten Zustande refraktometrisch und chemisch zu prüfen. Bei denaturierten Fetten und Ölen ist es ferner nötig, das Denaturierungsmittel zu entfernen, was Vf. durch Destillation mit Wasserdämpfen zu erreichen sucht.

Zur Bestimmung der Jodzahl schlägt Vf. folgenden Weg ein: Abwägen von 0,5 g Schweinefett, Lösen in 20 ccm Chlf., Zusatz von HÜBL'scher Jodlsg. (mindestens 30% Jodüberschuß), 24-stünd. Einw. im Dunkeln. Titerstellung der HÜBL'schen Jodlsg.: Blinder Vers. unter genau gleichen Bedingungen. Anstittierung nach Ende der Versuchsdauer. Titerstellung der $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lsg.: nach VOLHARD mittels $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ oder mittels reinen J, nach C. MEINKE dargestellt. Nur bei trocknenden Ölen verwendet Vf. 100% Jodüberschuß, den HOLDE fälschlich für alle Fette u. Öle verlangt. (Pharm. Centr.-H. 35. 497—502. Dresden. Öff. chem. Lab. Vfs.) HEFELMANN.

Walter Colquhoun, *Bestimmung von Harnstoff*. Der Vf. empfiehlt nochmals die von ihm früher angegebene Methode der Harnstoffbestimmung, in welcher die Menge des anzuwendenden Harns nach einer bequemen Formel je nach Temperatur und Barometerstand so variiert wird, daß 1 ccm Stickstoff 1 g Harnstoff im Liter anzeigt. Vorausgesetzt ist hierbei, daß 92% des Stickstoffes des Harnstoffes durch das Hypobromit entwickelt werden. Die Methoden, bei welchen nur 1 ccm Harn angewandt wird, sind sehr ungenau. (Chem. News 70. 101—2. 31/8.) BODLÄNDER.

H. Beckurts, *Wertbestimmung narkotischer Extrakte*. Vf. beschreibt die verschiedenen Methoden zur Wertbestimmung narkotischer Extrakte und hebt die ihnen noch anhaftenden Mängel hervor. Um einer alkal. Lsg. das Alkaloid quantitativ zu entziehen, soll man das Extrakt in einer Mischung von 1 Tl. A. und 2 Tln. W. l., ammoniakalisch machen und dreimal mit je 20, 10 u. 10 ccm Chlf. ausschütteln; die vereinten Chloroformauszüge dienen dann zur acidimetrischen Ermittlung des Alkaloidgehaltes. Das SCHWEISSINGER'sche Verf. ist noch einfacher und in folgender Modifikation zu empfehlen: 2 g fein zerriebenen Extraktes werden in 8 ccm Wasser und 2 ccm 20%ig. Salmiakgeist gelöst, in eine graduierte, ca. 75 ccm fassende Ausschüttelungsröhre, welche unten einen Glashahn besitzt und mit eingeschlifffenem Glasstopfen verschließbar ist, gebracht und mit Chlf.-Ä. (15 + 25) mehrmals geschüttelt. Von der klaren Chlf.-Ätherschicht läßt man 20 ccm = 1 g Extrakt in ein Kölbchen fließen, entfernt das Lösungsmittel durch Dest., verjagt die Spuren von NH_3 durch Erhitzen auf dem Wasserbade unter Hineinblasen von Luft und übergießt den Rückstand mit 15 ccm $\frac{1}{10}$ Normal-HCl. Nach Erwärmen auf dem Wasserbade wird filtriert, Kolben und Filter bis zum Verschwinden der sauren Reaktion gewaschen und das Filtrat mit $\frac{1}{100}$ N.-Lauge — Kochenille als Indikator — zurückgemessen. Die verbrauchten Kubikzentimeter des Alkalis von 150 abgezogen u. die Differenz mit dem Faktor für das betreffende Alkaloid multipliziert, ergibt die in 1 g des Extraktes enthaltene Menge Alkaloid, mit 100 multipliziert, den Prozentgehalt. (Apoth.-Ztg. 9. 660—62. 22. Hauptvers. d. Apoth.-Ver.) PROSKAUER.

L. Medicus u. H. Trillich, *Die Methoden der Untersuchung der Kaffeesurrogate*. MEDICUS schlägt vor, für die Ermittlung der einzelnen Bestandteile zunächst die mikroskopische Prüfung anzustellen; insbesondere ist auf Schimmelpilze zu untersuchen, wobei sich KORNAUTH's Verf. empfiehlt. Die chemische Untersuchung ist auf Folgendes zu beschränken: 1. Wassergehalt: Trocknen von 10 g bei 100°. — 2. Gehalt an in W. l. und unl. Stoffen: nach TRILLICH. — 3. Direkt reduzierender Zucker im lös. Teile: durch Alkoholextraktion gewonnen und nach ALLIEN oder SOXHLET bestimmt. — 4. Nach Inversion reduzierende Kohlehydrate im l. Teile. — 5. Stickstoff nach KJELDAHL im l. Teile. — 6. Fett, Rohfaser, Asche, Sandgehalt der Asche in der ursprünglichen Substanz. — 7. Caffein nach HILGER. Für die Beurteilung des Nährwertes kommen nur die bei dem gewöhnlichen Verf. der Kaffeebereitung in Lösung gehenden, also die wirklich zum Genuß gelangenden Bestandteile in Betracht.

Als Grenzzahl für den Sandgehalt schlägt TRILLICH vor, für Leguminosen-, Cerealien-, Eichel- und Feigenkaffee 1%, anzunehmen, für Gesamtasche etwa 5%.

Für Cichorienkaffee sei der Gesamtsachegehalt auf 7%, festzusetzen. Betreffs Unterscheidung von Getreide- und Malzkaffee werden die neuesten Normen von TRILLICH empfohlen (94. I. 916).

Bezüglich der Beurteilung der Kaffeesurrogate schlägt TRILLICH folgende Grundsätze vor: 1. Kaffeesurrogate sollen gehörig deklariert, also nicht mit irreleitenden Namen belegt sein. Das Wort Kaffee in Verb. mit dem Rohstoffnamen ist als irreleitende Bezeichnung nicht anzusehen. — 3. Als verdorben gelten mit Schimmelpilzen durchsetzte, mit auffälligen Geschmacksfehlern behaftete und viel verkohlte Teile enthaltende Surrogate, ferner aus verdorbenen Rohmaterialien hergestellte Produkte. Ein Säuregrad von 25 ccm N.-Alkali auf 100 g Getreidekaffee-Trockensubstanz gilt schon als übermäßige Säuerung. — 3. Verunreinigt oder verfälscht sind ungenügend deklarierte, mehr als 5% Asche u. mehr als 2% Sand führende Surrogate. — 4. Gesundheitsschädlich sind Kaffeesurrogate, die Caffein in Substanz zugesetzt, oder giftige Metallverbb. enthalten, bezw. nach Maßgabe der Medizin. (Pharm. Centr.-H. 35. 507—8. [6/8.]* Aschaffenburg.)

HEFELMANN.

M. Deltour, *Chemische Analyse des Honigs*. (Forta. v. S. 455.) Entgegen den Beobachtungen von KÖNIG und MARPURGO fand Vf. in reinen Blütenhonigen mehr Dextrose als Lävulose. Dieser abweichende Befund erklärt sich aus der Annahme des spez. Rotationsvermögens von 81,9 für Lävulose nach FRIEDMANN, während andere Forscher nach HERZFELD 71,4 angenommen haben. — Als hauptsächliche Fälschungsmittel kommen für Honig in Betracht: reiner Traubenzuckersirup, Kartoffelstärke-sirup und Invertzuckersirup. Durch Zusatz reiner Dextrose wird das Verhältnis von 41 Dextrose zu 34 Lävulose verändert, ebenso durch Zusatz von Stärke-sirup. Bei letzterem ist vornehmlich auch auf Dextrine zu prüfen. Invertzuckersirup enthält, falls er rein ist, gleiche Teile Dextrose und Lävulose, so daß auch diese Zusätze, wenigstens in größeren Mengen, an der Verschiebung des Verhältnisses von Dextrose zu Lävulose erkannt werden können. HÄNLE's dialytisches Verf. liels Vf. im Stich. — Schließlich erwähnt Vf. noch die Kunsthonige, welche chemisch und physikalisch den echten Honigen sehr nahe kommen. (Rev. intern. falsific. 7. 204—6.)

HEFELMANN.

C. Glücksmann, *Über die Methoden der quantitativen Blausäurebestimmung in den officinellen Wässern*. (Forta. von Seite 348.) LIEBIG führt sein Verf. in stark alkal. Legg. aus. Der Grund dieser Vorkehrung ist nicht klar, da man nur alle HCN in Neutralsalz umzuwandeln braucht, was schon durch schwach alkal. Rk. völlig erreicht wird. Aus eigenen Verss. schließt Vf., daß der Prozentgehalt an freiem Alkali wegen der Ggw. von Aldehyd bei Titrierung der officinellen Wässer nach LIEBIG's Verf. berücksichtigt werden muß; es empfiehlt sich, die Leg. schwach alkal. zu machen und genügend zu verdünnen, damit Reduktion des Ag-Salzes vermieden werde. Weiterhin ist es nötig, die Ag-Leg. nicht zu konz. zu verwenden, worauf schon J. VOLHARD aufmerksam gemacht hat, da sich der AgCN-Nd. sonst, namentlich gegen Ende der Titration, nur schwer löst.

Schließlich schreibt Vf. folgenden Ausführungsmodus für LIEBIG's Verfahren vor: 50 ccm des W. sind mit ca. 30 ccm $\frac{1}{10}$ N.-NaOH und mit ca. 100 ccm W. zu versetzen. Sollte die Mischung nicht völlig klar sein, so ist sie mit der genügenden Menge A. aufzuhellen. Nur zu der völlig klaren Mischung ist unter beständigem Umrühren bis zum Eintritt einer bleibenden Trübung $\frac{1}{10}$ N.-Ag-Leg. zufließen zu lassen. Zum Vergleiche dient die Klarheit reinen W. Man titriere auf schwarzem Untergrund. Der Promillegehalt an HCN berechnet sich: Promille = $0,108 \times c$, worin c die verbrauchten Kubikzentimeter $\frac{1}{10}$ N.-Ag-Leg. bedeutet. (Forta. folgt.) (Pharm. Post 27. 401—3.)

HEFELMANN.

Schluß der Redaktion: den 25. Sept. 1894.

Verlag von Leopold Voss in Hamburg, Hohe Bleichen 34.

Soeben erschienen:

Geschichte des Gotha'schen Hoftheaters 1775—1779.

Nach den Quellen

von

Richard Hodermann.

„ 3.50.

(Bildet Band IX der von Prof. Digmann-Bonn herausgegebenen „Theatergeschichtlichen Forschungen“.)

G. G. A. Hoffmann.

Sein Leben und seine Werke.

Von

Georg Ellinger.

„ 5.—, gebunden „ 6.—.

Früher erschienen:

Novalis.

(Friederich von Hardenberg.)

Eine biographische Charakteristik

von

Just Bing.

1893. „ 4.—, gebunden „ 5.—.

Schiller

in seinem

Verhältnis zur Freundschaft und Liebe

sowie in seinem inneren Verhältnis zu

Goethe.

Von

Gustav Portig.

1894. „ 16.—, gebunden „ 18.—.

Das deutsche Drama

in den

literarischen Bewegungen der Gegenwart.

Vorlesungen, gehalten an der Universität Bonn

von

Berthold Lihmann,

Professor der neueren deutschen Literaturgeschichte.

Zweite Auflage.

1894. „ 4.—, gebunden „ 5.—.

an **Rud. Mosse, Berlin S. W.** [161]

peinture brillante du Japon,
schützt Holz und Metalle gegen atmo-
sphärische Einflüsse besser als Ölanstrich
oder Lacküberzug. [113]

Societät Molijn & Co., Rotterdam.

4 fach bis 6 fach à 60 Pf. per Kilogr., 8 fach
bis 11 fach à 65 Pf. per Kilogr.

Sackcordel,
gute, starke Qualität à 75 Pf. per Kilogr.

zum Zubinden der Säcke, welche plombiert werden sollen, à 100 Pf. per Kilogr.

zum Zunähen der Säcke à 110 Pf. per
Kilogr. liefern als Spezialität [138

**Brüder Holtschmidt,
Braunschweig. 67.**

J. Lorenz, Offenbach a. M.

Muster-Sortimente 5—100 Mark.

00000000000000000000000000000000

Berlin S.O., Köpnickerstrasse 54.

**Gefäße und
Gerätschaften**
für chem. pharmac.
Zwecke,

für Chemikalien, Drogen,
Parfumerie etc.

Preisverzeichnisse gratis und franko.



Von

Sechste, verbesserte und ergänzte Auflage.

Arbeitsmethoden

Von

Zweite, vermehrte und verbesserte Auflage.

Von

Mit 97 Abbildungen im Text.

Anleitung

G. Krüss.

Mit 35 Abbildungen im Text.

Zweite, durchgesehene und vermehrte Auflage.

Preis M. 3.50.

Von

Prof. Dr. G. Krüss und **Dr. Hugo Krüss**
in München. in Hamburg.

Mit 34 Abbildungen im Text u. 6 Tafeln.

Preis M. 8.—.

Von

Dr. Lassar-Cohn.

Preis M. 3.50.

Yon

Dr. Rudolf Arendt.

Zweite umgearbeitete Auflage.

Mit 760 in den Text cingedruckten Holzschnitten
und einer Tafel.

Preis brosch. M. 20.—, geb. M. 22.50.

Verlag von Leopold Voss in Hamburg.

Central-Blatt.

Vollständiges Repertorium
für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie.

Redaktion: Professor Dr. Rudolf Arendt
in Leipzig-Gohlis, Sidonienstrasse 7, I.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Dr. G. BODLÄNDER in Clausthal i/H. — Dr. E. FROMM in Freiburg i. B. — Dr. HEFELMANN in Dresden. — Prof. Dr. JANEČEK in Agram. — Dr. RICH. JOS. MEYER in Berlin. — Dr. F. MUHLERT in Prag. — Prof. Dr. W. NERNST in Göttingen. — Prof. Dr. F. NIES in Hohenheim. — Prof. Dr. R. SACHSE in Leipzig. — Dr. A. SAUER in Heidelberg. — Dr. V. WACHTER in Nördlingen. — Dr. A. WIHTOL in St. Petersburg.

Verlag von LEOPOLD VOSS in HAMBURG, Hohe Strassen 34.

LXV. Jahrgang (IV. Folge. VI. Jahrgang) Band II.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände.

Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben. Preis des Bandes 30 Mark.

Inhalt: Organische Chemie. A. Michael u. G. Tissot, Über die Brommesakon- säure 673. — Arthur Michael, Über die Einwirkung von Natriummalonäthylester auf Benzalacetone 673. — M. Lehmann, Geschwefelte Abkömmlinge des Propylamins 673. — Lohry de Bruyn, Versuche mit freiem Hydroxylamin 674. — Guido Banse, Abkömmlinge des p-Cyantoluols 674. — C. Häussermann und Fr. Grell, Dinitrotoluole 675. — W. Staedel, m-Nitrobenzylalkohol 675. — J. Herzig, Über die Ätherifizierung der aromatischen Hydroxylgruppe 675. — E. Utescher, Wie schnell bindet sich Benzaldehyd und Cyanwasserstoff in verdünnter Lösung? 675. — Haus Stobbe und Edmund Kloeppel, Einwirkung von Natriumäthylat auf Benzaldehyd etc. 676. — C. Erlenmeyer jun. und N. Knight, Die Entstehung von Oxylaktonen aus Phenylbrenztraubensäure 676. — Franz Loth u. A. Michaelis, Einwirkung von Thionylchlorid auf einige organische Verbb. 677. — J. Kleeisen, Über die Thionylverbb. substituierter Phenylhydrazine etc. 677. — A. Michaelis, Über die o- und n-Chlorphosphine der aromatischen Reihe 678. — Ph. Kunz, Über die o-Chlorphosphine des Phenols etc. 678. — W. Knauer, Über die o-Chlorphosphine der zweiatomigen Phenole 679. — A. Michaelis u. G. Schulze, Über die n-Oxychlorphosphine der aromatischen Amine 679. — O. Hinsberg, Über die Einwirkung von Phosphortri- und Pentachlorid auf o-Toluyldiamin 679. — O. Hinsberg u. Fr. Funcke, Über die Aldehydin- reaktion 680. — Otto N. Witt und Hans von Helmolt, Über die Reduktionsprodukte alkylierter Azofarbstoffe der Naphthalarreihe 680. — Otto N. Witt u. Arthur Buntrock, Über die Reduktionsprodukte alkylierter Azofarbstoffe der Naphthalarreihe 681. — Rudolf Lesser, Monosulfonamide des Phenyl- β -naphthylamins etc. 682. — Otto N. Witt u. Georg Schmitt, Über naphthylierte Benzolsulfamide etc. 682. — H. v. Pechmann und L. See- berger, Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf s-Benzoylphenylhydrazin 683. — Robert Otto, Löslichkeit des Phenylhydrazins etc. 684. — Emil Fischer und Paul Hunsatz, Über den Hydrazinoacetaldehyd 684. — C. Schall, Zur Existenz stereomerer Carbodiphenyl- und Ditolylimide 684. — B. Meldola u. J. W. Streatfeild, p-Dinitrodiazoamidobenzol 685. — Eugen Bamberger, Über Stereoisomerie bei Diazoverbb. etc. 685; Über die „stereo- isomeren“ Diazoamidoverbb. von A. Hantzsch 686. — O. Kühling, Oxydation des Tolu- alloxazins 686. — P. Rehländer, Oxazoline und Thiazoline der Anilinsäurereihe 686. — Alfred Werner u. H. Busch, Über Benzylhydroximsäurechlorid 687. — C. Häussermann u. H. Teichmann, Zur Kenntnis der Diphenole 688. — W. Staedel, Abkömmlinge des Diphenylmethans etc. 688. — J. Bredt, Konstitution des Camphers 689. — Oasian Achan

u. J. W. Brühl, Tautomerisation von Oxymethylenverbb. 690. — Ossian Aschan, Neue Spaltungsreaktion des Bromcamphersäureanhydrids 690. — L. Balbiano, Oxydation der Camphersäure 690. — Georg Wagner, Die Oxydation cyclischer Verbb. 691. — O. Dressel u. R. Kothe, Über Sulfurierungen in der Naphtalinreihe 692. — F. Gaess u. A. Ammelburg, Das Verhalten einiger Nitro- β -diazonaphtaline 693. — Arnold Reissert, Hydrierte Naphtinoline 694. — E. Schunck u. L. Marchlewski, Anthrachinonoxim 695. — O. Hinsberg u. F. König, Hydrierte Chinoxaline 695. — F. Damerow, Synthese des 3-Äthylisochinolins 696. — Felix B. Ahrens, Einwirkung von Piperidin auf Acetessigester 696; Einwirkung von Chloroform etc. auf Piperidin 696.

Gärungschemie und Bakteriologie. J. Effront, Einwirkung der Antiseptica auf die Fermente 697. — E. Onimus, Ein dialytischer Versuch mit Hefezellen 698. — Claudio Fermi und Leone Pernossi, Über die Enzyme 699. — Cruz Gonçalves, Neuer Apparat zur Entnahme von Wasserproben etc. 698. — William Hessert, Geißelfärbung ohne Beize 699. — J. H. Wakker, Ein neues Kulturgefäß für Pilze 699. — F. Löffler und Rudolf Abel, Die keimtötende Wirkung des Torfmülls 699. — Francesco Sanfelice, Einfluß einiger physikalischen und chemischen Agenzien auf die im Boden vorkommenden pathogenen Anaeroben 700. — H. Weigmann, Verhalten von Cholerabakterien in Milch 700. — Emil Weibel, Unters. über die Infektiosität des Cholera vibrio etc. 700. — B. Gosio, Über Links-milchsaure bildende Vibrien 701. — A. W. Grigoriew, Vergleichende Studien über die Zersetzung des Hühnerweißes durch Vibrien 701. — Hans Hammerl, Über die in rohen Eiern durch das Wachsthum von Choleravibrien hervorgerufenen Veränderungen 701. — Moritz Elsner, Unters. zur Plattendiagnose des Cholera vibrio 702. — C. Terni, Eine neue Art von Actinomyces (Actinomyces Gruberi) 702. — Arnold Villinger, Veränderung einiger Lebens Eigenschaften des Bacterium coli commune durch äußere Einflüsse 702. — Toyosaku Nishimura, Cellulosegehalt tuberkulöser Organe 703. — G. Leichmann, Freiwillige Säuerung der Milch 703. — Alfred Koch und Hans Hosaeus, Neuer Froschlauch der Zuckerfabriken 703. — Nicola Pane, Über die Bedingungen, unter welchen der Streptococcus pyogenes die Nährgelatine verflüssigt 704.

Physiologische Chemie. W. Seifert, Die in einigen Früchten, resp. deren Fruchtschalen neben der Wachsubstanz vorkommenden Körper 704. — S. Frankfurt, Die Zusammensetzung der Samen und der etiolirten Keimpflanzen von Cannabis sativa 704. — P. Pichard, Die Assimilierbarkeit des Kalis 705. — F. Nobbe, L. Hiltner u. E. Schmid, Die Knöllchenbakterien der Leguminosen 705. — F. Nobbe und L. Hiltner, Vermögen auch Nichtleguminosen freien Stickstoff aufzunehmen 707. — Emilio Cavazzani, Umwandlung des Glykogens in Glukose 705. — A. Kossel und Albert Neumann, Darstellung und Spaltungsprodukte der Nucleinsäure (Adenylsäure) 708. — F. W. Tunnicliffe, Der Einfluß des Natriumoxalats auf die durch Hitze und Alkohol erzeugte Koagulation des Blut- und Eiereiweißes 708. — Johannes Bock, Dissociationskurven des Kohlenoxydhämoglobins 709. — Giusto Pasqualis, Absorption und Elimination der Glycerinphosphorsäure 709. — C. Schaumann, Über den Einfluß des Sulfonals und Trionals auf den Stoffwechsel beim Menschen 710. — John Gordon, Zur Kenntnis des Piperazins 710.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie. J. Uffelmann, Selbstreinigung der Flüsse 710. — Carl Günther, Über die Unters. des Stralauer Rohwassers auf Cholera- und Typhusbakterien 710. — Carl Günther und F. Niemann, Unters. des Berliner Leitungswassers 711. — E. Wernicke, Kenntnis der im Flußwasser vorkommenden Vibrionenarten 711. — H. Beckurts, Über Milchsterilisation etc. 711. — Hittcher, Versuche über das Verbuttern von Rahm, welcher mit Salzsäure angesäuert wurde 712. — Wassergehalt der hannoverschen Butter 712. — Th. J. Klaverweiden, Das Blauwerden des Käses 712. — F. Schaffer, Fälschungen in der Schweiz 712. — F. Niemann, Verfälschungen der menschlichen Nahrungs- und Genußmittel etc. 713.

Analytische Chemie. D. Sidersky, Neuer Apparat für die Maßanalyse 713. — B. Reinitzer, Beiträge zur Maßanalyse 713. — F. Glaser, Zur Bestimmung der Phosphorsäure nach der Citratmethode 714. — Edmund Jensch, Zur einheitlichen analytischen Unters. der Zinkerze 715. — C. Glaser, Aufschließen von Pyriten mittels Natriumsuperoxyd 715. — Benoit, Über die Verwendung des Mohr'schen Calcmeters etc. 715. — François, Bestimmung des Quecksilbers bei Gegenwart von Jod 715. — P. Jannasch und E. Rose, Metalltrennungen in alkalischer Lösung durch Wasserstoffsuperoxyd 716. — Schönbögel, Über den Nachweis von Pflanzenölen 716. — G. Halphen, Beitrag zur Analyse des Schweißfettes 716. — J. von Schroeder, A. Bartel und W. Schmitz-Dumont, Zuckerbestimmung etc. 718. — Arthur Bornträger, Würde sich mehr das kohlen-säure oder das schwefelsäure Natrium empfehlen, wenn man nach der Ausfällung von Mosten und Weinen mit Bleisäure das Blei vor den Fehling-Soxhlet'schen Titrierungen beseitigen will? 720.

Patente 720.

Chemisches Central-Blatt.

1894 Band II.

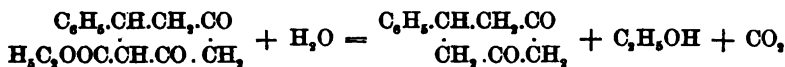
Nr. 16.

17. Oktober.

Organische Chemie.

A. Michael und G. Tissot, *Über die Brommesakonsäure*. Durch Behandlung der Citradibrombrenzweinsäure mit überschüssigem KOH in der Kälte erhalten Vff. die *Brommesakonsäure*, welche bei 195° sintert bei 215—217° schm., ll. ist in W., A. und Essigäther, wl. in Bzl. und Chlf.; ihr Calcium- und ihr Bariumsalz krystallisieren mit je 2H₂O, das Zinksalz mit 8H₂O. Die vorliegende Mitteilung ist veranlaßt durch die Ankündigung der Arbeit von W. LOSSEN und O. GERLACH. (Vgl. S. 313). (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 2130. 24/9. [16/7.]) FROMM.

Arthur Michael, *Über die Einwirkung von Natriummalonäthylester auf Benzalacetone*. Bei dieser Einw. entsteht dieselbe Verb. C₁₅H₁₆O₄, F. 144—145°, welche Vff. früher aus Natriumacetessigester u. Zimmtsäureäthylester gewonnen. In Anbetracht der neuen Synthese läßt Verfasser seine früher ausgesprochene Ansicht von der Konstitution dieser Verbindung fallen und erteilt derselben neuerdings die Formel: C₆H₅.CH.CHNa.CO
H₅C₂.OOC.CH.CO.CH₂. Diese Verb. wird durch Phenylhydrazin in ein Monohydrazon übergeführt, welches beim Kochen mit wss. KOH eine neue Verb. C₁₅H₁₄O₄, F. 183—185°, liefert. Die letztere ist nach der Gleichung:



entstanden u. wird als *Phenyl-m-diketoheexamethylen* angesprochen. Der Ring dieser Verb. wird beim Kochen mit KOH unter Wasseraufnahme gesprengt zur Verb. C₆H₅.CH.CH₂.COOH. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 2126—30. 24/9. [16/7.]) FROMM.
CH₂.CO.CH₂.

M. Lehmann, *Über einige geschwefelte Abkömmlinge des Propylamins*. Propylmerkaptophtalimid wird durch Jod zu *Diphtalimidopropyldisulfid*, F. 90—91°, oxydiert, das letztere kann durch HCl bei 180° in Phtalsäure und Dipropylamidodisulfid gespalten werden, dessen Dibenzozat bei 122° schm. und durch Phosphorpentachlorid in das bereits bekannte μ -Phenylpenthiazolin, H₂C< $\begin{smallmatrix} \text{CH}_2 & - & \text{S} \\ & \diagdown & \diagup \\ & \text{N} \end{smallmatrix}$ >C₆H₅, übergeführt wird. Durch konz. HNO₃ wird das Propylmerkaptophtalimid zu *Phtalylhomotaurin*, C₈H₈O₄:N(CH₂)₃SO₃H + 1½H₂O, F. 107—108°, oxydiert. Berechnete Mengen Propylmerkaptophtalimid, Natrium und Brompropylphtalimid, in alkoh. Lsg. gekocht, liefern *Diphtalimidopropylsulfid*, F. 118°, welches zu *Thiopropylamin*, H₂N(CH₂)₃S (CH₂)₃NH₂, K₁₁₁. 247—248°, durch folgeweise Behandlung mit Alkali, HCl u. Alkali verseift werden kann. Mit Brom oxydiert, behandelt sich das Diphtalimidopropylsulfid in ein Sulfoxyd, F. 158—159°, welches durch Kochen mit 20% HCl das salzsaure *Diamidopropylsulfoxyd*, SO< $\begin{smallmatrix} (\text{CH}_2)_3\text{NH}_2 \\ (\text{CH}_2)_3\text{NH}_2 \end{smallmatrix}$ >.2HCl, liefert; das Pikrat dieses Sulfosyds schm. bei 208°. Chromsäure oxydiert das Diphtalimidopropylsulfid zum entsprechenden Sulfon, F. 173°, welches durch Lösen in warmer alkoh. KOH u. Fällen mit HCl in Propylsulfondiphtalminsäure, F. 181—186°, verwandelt wird. Diese Säure

wird durch Kochen mit HCl in Phtalsäuresalz und salzsaures *Diamidopropylsulfon*, $\text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2 \cdot 2\text{HCl}$, F. 203—206°, gespalten; das entsprechende Pikrat schm. bei 197°. Berechnete Mengen von Propylmerkaptophthalimid, Natrium und Bromäthylphthalimid, in alkoh. Lsg. gekocht, liefern *Diphtalimidoäthylpropylsulfid*, F. 123—124°. Berechnete Mengen Brompropylphthalimid und Piperidin, in Benzol zwei Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, verdunstet, zwei Stunden mit HBr gekocht, filtriert, etwas eingengt und mit festem KOH versetzt, liefern *ω-Amido-n-propylpiperidin*, $\text{C}_6\text{H}_{10} : \text{N}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$, K_{751} , 204°, dessen Pikrat bei 209° schm. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 2172—77. 24/9. [23/7.] Berlin. I. Univ.-Lab.) FROMM.

Lobry de Bruyn, *Einige Versuche mit freiem Hydroxylamin*. Der Vf. demonstrierte die Darst. des Hydroxylamins, seine Explosivität, sein Reduktionsvermögen, die Rkk. mit gewissen Substanzen und das dem des Wassers ähnliche Lösungsvermögen des Hydroxylamins. (Vgl. 92. II. 209.) (British Association [Section B]. Oxford Meeting; Chem. News 70. 111—12. 7/9.) BODLÄNDER.

Guido Banse, *Über einige Abkömmlinge des p-Cyanatoluols*. p-Tolunitril wird durch entrötete rauch. HNO_3 in ein Mononitroprodukt, F. 107°, ll. in Ä., Chlf., Bzl., Aceton, löslich in A. und W., übergeführt, welches als *m-Nitro-p-tolunitril*, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CN})(\text{NO}_2)(\text{CH}_3)$ ($= 1:3:4$) anzusprechen ist, weil es zu m-Nitro-p-toluylsäure, F. 189°, verseift wird. p-Cyanbenzylchlorid (*ω*-Chlor-p-tolunitril) wird durch HNO_3 oder besser durch konz. H_2SO_4 und Kaliumnitrat in *ω-Chlor-m-nitro-p-tolunitril*, F. 84°, übergeführt. Die m-Stellung der Nitrogruppe ergibt sich daraus, daß das Nitroprod. durch Reduktion mit Zinn und HCl in *m-Amido-p-tolunitril*, F. 81—82°, von intensiv süßem Geschmack, und dieses durch Verseifung in die bereits bekannte m-Amido-p-toluylsäure, F. 165°, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})(\text{NH}_2)(\text{CH}_3)$ ($= 1:3:4$), übergeführt werden. Das *ω*-Chlor-m-nitro-p-tolunitril geht durch 24stündiges Stehen in schwefelsaurer Lsg. in *ω-Chlor-m-nitro-p-toluylsäureamid*, F. 125°, über; das Nitril sowohl, als auch das Amid werden bei 100° durch HCl verseift zu *ω-Chlor-m-nitro-p-toluylsäure*, F. 140—141°, welche durch Erhitzen mit Anilin und darauffolgendes Kochen mit verdünnter HCl ein Chlorhydrat, F. 209°, liefert; aus diesem Chlorhydrat macht kochendes W. *ω-Amido-m-nitro-p-toluylsäure*, F. 160°, frei. Mit Phenylhydrazin setzt sich das Chlornitrotolunitril in äther. Lsg. zu *ω-Phenylhydrazido-m-nitro-p-tolunitril*, F. 207°, um, mit Phtalimidkalium bei 120—130° in *ω-Phtalimido-m-nitro-p-tolunitril*, F. 194°; die letztere Verb. wird durch Eg. und HCl bei 150—160° verseift und gespalten zu *m-Nitro-p-Benzylaminocarbonsäure*, F. 243°, deren Chlorhydrat bei 249 bis 250° schm. Mit Natriumacetat in alkoh. Lösung gekocht, geht das Chlornitrotolunitril in *Cyan-m-nitro-p-benzylacetat*, F. 133°, über, welches durch berechnete Menge Alkali zu *Cyan-m-nitro-p-benzylalkohol* (*ω-Oxy-m-nitro-p-tolunitril*), $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CN})(\text{NO}_2)(\text{CH}_2\text{OH})$ ($= 1:3:4$), F. 139° verseift, durch Zinn u. HCl zu dem süß schmeckenden *Cyan-m-amido-p-benzylalkohol*, F. 102—103°, reduziert und verseift wird. — Durch Nitrieren des p-Cyanbenzylalkohols entsteht ein Mononitroderivat, F. 133°, welches mit dem obigen Cyannitrobenzylalkohol trotz des ähnlichen F. nicht identisch ist u. deshalb als *Cyan-o-nitro-p-benzylalkohol* (*ω-Oxy-o-nitro-p-tolunitril*), $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CN})(\text{NO}_2)(\text{CH}_2\text{OH})$ ($= 1:2:4$), angesprochen wird. Dieser Cyannitrobenzylalkohol setzt sich nämlich mit berechneter Menge Alkali nach der Gleichung:



in Nitrit und *ω-, o-Dioxy-p-tolunitril*, F. 169°, um. Mehr Alkali verseift die Cyangruppe. — Auf 200° erhitztes p-Cyanatoluol wird durch Brom in *ω-Brom-p-tolunitril*, F. 115—116°, übergeführt. Dies letztere giebt bei der Nitrierung ein *Nitro-p-cyanbenzylbromid*, F. 106—107°, und bei der Behandlung mit Cyankalium in alkoh. Lsg.

p-Cyanbenzylcyanid, Beweis, daß das Brom in die Seitenkette eingetreten ist. — *p*-Cyanbenzylchlorid, mit Pottaschelsg. gekocht, mit HCl neutralisiert, eingedampft, mit A. extrahiert, abermals verdampft u. mit Essigäther ausgezogen, liefert *p*-Cyanbenzylalkohol, F. 133–134°, dessen Benzoat bei 123°, dessen Acetat bei 71–72° schm. Durch Verseifung mit 33% H₂SO₄ geht der Cyanbenzylalkohol in *p*-Oxymethylbenzoesäure, F. 181°, über, welche bei der Nitrierung ein Dinitroprod., F. 119–120°, liefert. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 2161–71. 24/9. [23/7.] Berlin. I. Univ.-Lab.) FROMM.

C. Häussermann und Fr. Grell, *Zur Kenntnis der Dinitrotoluole*. BEILSTEIN und KUHLEBERG erhielten durch Einw. von konz. HNO₃ auf *m*-Nitrotoluol γ -Dinitrotoluol, F. 80°, und schrieben diesem die Konstitution CH₃:NO₂:NO₂ = 1:3:4 zu. Vf. erhielten dagegen durch Einw. von HNO₃ (D. 1,5) oder von Salpeterschwefelsäure auf *m*-Nitrotoluol bei nicht höher wie 95° ein Gemenge von Nitroverbb., die durch Destillation mit Wasserdämpfen in ein leichter flüchtiges Öl und in schwer flüchtige, in h. W. swl. Nadeln getrennt wurden. Letztere schm. bei 61° und erweisen sich als 1.3.4-Dinitrotoluol. Das in weitaus größerer Menge entstehende leichter flüchtige Öl blieb flüssig und ergab bei der Oxydation mit CrO₃-Gemisch zwei Dinitrobenzoesäuren und erwies sich als ein Gemenge von 1.3.4- mit 1.3.5-Dinitrotoluol (F. 92°). Durch geringe Mengen des Isomeren bleibt also γ -Dinitrotoluol fl. Ähnlich verhalten sich auch Gemenge von 1.2.4- mit 1.2.6-Dinitrotoluol. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 2209–10. [30/7.]) HEFELMANN.

W. Stadel, *Notiz über m-Nitrobenzylalkohol*. Sowohl ED. GRIMAU, als auch P. BECKER beschreiben den *m*-Nitrobenzylalkohol als ein Öl. Vf., welcher nach den Angaben BECKER's gearbeitet hat, sich aber eines vollkommen gereinigten *m*-Nitrobenzaldehyds als Ausgangsmaterial bediente, erhielt diesen Alkohol in großen Kristallen, F. 27°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 2112. 24/9. [17/7.] Darmstadt. Chem. Lab. techn. Hochsch.) FROMM.

J. Herzig, *Über die Ätherifizierung der aromatischen Hydroxylgruppe*. Veranlaßt durch die Beobachtungen von V. MEYER und SUDBOROUGH (vgl. S. 280) über das Gesetz der Esterbildung aromatischer Säuren macht Vf. darauf aufmerksam, daß auch umgekehrt die Carboxylgruppe retardierend auf die Ätherifizierung des Hydroxyls in *o*-Stellung durch Jodalkyl u. KOH zu wirken scheint. So erhält man bei einem Versuch mit *Salicylsäure* einen Ester, bei dessen Verseifung wieder *Salicylsäure* und keine *Alkylsalicylsäure* entsteht. Von den Oxydationsprodd. des *Fisetols* (93. I. 653) läßt sich die *Monoäthylresorcyllsäure* nicht weiter ätherifizieren, während die *Monoäthylresorcyllglyoxylsäure* in einen Diäthyläther verwandelt werden kann. Auch die Carbonylgruppe scheint eine ähnliche Wirkung auf die Hydroxylgruppe in *o*-Stellung hervorzubringen, wie aus den Unters. Vfs., v. KOSTANECKI's und DREHER's am Quercetin, Euxanthon und anderen Oxyxanthonen hervorgeht. Diejenigen teilweise alkylierten Oxyxanthane, welche sich weiter nicht oder nur schwer ätherifizieren lassen, werden alle weiter acetyliert. Aber auch diese Fähigkeit verschwindet durch Eintritt zweier Bromatome in das Molekül. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 2119–21. 24/9. [20/7.]) FROMM.

E. Utescher, *Wie schnell bindet sich Benzaldehyd und Cyanwasserstoff in verdünnter Lösung?* Gegenüber C. GLÜCKSMANN (S. 663) hält Vf. daran fest, daß sich Benzaldehyd und HCN sehr schnell mit einander verbinden, und zwar auch in verd. Lsg. Vf. mischte Benzaldehyd mit HCN-Lsg. und A. in dem Verhältnis, daß in dem Gemisch 0,1 und bei einem weiteren Vers. 0,2% HCN enthalten waren; dabei wurden auf 1 Teil HCN 6 Teile C₆H₅COH genommen. In dem künstlichen Bittermandelwasser mit 0,2% HCN waren nach 60 Stdn. nur noch 0,0845% freier HCN nachzuweisen, nach 5 Tagen 0,0245% und nach 10 Tagen 0,0137%. In dem W. mit

0,1% freier HCN ging die Verb. langsamer vor sich, blieb allmählich jedoch nicht wesentlich zurück im Vergleich zu der stärkeren Lsg. Weiterhin hat Vf. vor bereits 6 Jahren die Zersetzbarkeit des Benzaldehydcyanhydrins durch verd. KOH-Lsg. untersucht und bewiesen, daß auch durch diese Benzaldehydcyanhydrin nicht völlig zersetzt wird. Kirschchlorbeerwasser, das erst mit überschüssigem NH_3 , dann mit HNO_3 und $\frac{1}{10}\text{N}$ -Ag-Lsg. versetzt wurde, zeigte bei der Analyse nach VOLHARD einen um so niedrigeren Gehalt an HCN, je mehr Zeit zwischen dem Zusatz von HNO_3 und AgNO_3 verflossen war; der Gehalt an freier HCN sank in $\frac{1}{4}$ Stde. von 0,503% auf 0,495%. Ein zweiter Vers. verlief in demselben Sinne. GLÜCKSMANN verwendet ein Kirschchlorbeerwasser von ca. der halben vorschriftsmäßigen Stärke. Er verwendet ferner bei der Mischung von $\text{C}_6\text{H}_5\text{COH}$ - u. HCN-Lsg. zu wenig $\text{C}_6\text{H}_5\text{COH}$ (1 Teil HCN entspricht theoretisch 5 Teilen $\text{C}_6\text{H}_5\text{COH}$, in guten Bittermandelwässern ist noch mehr $\text{C}_6\text{H}_5\text{COH}$ vorhanden). Ferner wären noch der Einfluß des A., der Temperatur und der Lichtwirkung zu berücksichtigen. (Pharm. Post 27. 417—21. Hamburg.)

HEFELMANN.

Hans Stobbe und Edmund Kloeppel, *Über die Einwirkung von Natriumäthylat auf Benzaldehyd und Bernsteinsäurediäthylester*. STOBBE hat gezeigt, daß bei der Einw. von Ketonen auf Bernsteinsäureester in Ggw. von Natriumäthylat disubstituierte Itakonsäuren der Formel I. entstehen. Um den Nachweis zu führen, daß bei der Einw. von Aldehyden auf Bernsteinsäureester in Ggw. von Natriumäthylat eine analoge Rk. stattfindet, so daß monosubstituierte Itakonsäuren gebildet



werden, wurde die Rk. mit Benzaldehyd untersucht. In der That bildet sich hierbei die bei 172° schm. *Phenylitakonsäure*, II., die identisch ist mit der von FITTIG und LEONI dargestellten Säure. Daneben entsteht die isomere, gleichfalls von FITTIG dargestellte *Phenylitakonsäure*, welche durch Behandlung mit Brom im Sonnenlicht in die Phenylitakonsäure umgewandelt wird. Außerdem entsteht bei der Einw. von Benzaldehyd auf Bernsteinsäureester durch Kondensation von 2 Mol. Benzaldehyd mit den beiden Methylengruppen des Bernsteinsäureesters eine Säure der Formel $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH} : \text{C} : \text{COOH}$ $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH} : \text{C} : \text{COOH}$, welche aus h. W. in kleinen weißen Schüppchen, aus h. Benzol in farblosen kleinen Prismen vom F. 204° krystallisiert. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 2405—9. Leipzig. I. Univ.-Lab. 9/8.)

BODLÄNDER.

C. Erlenmeyer jun. und N. Knight, *Die Entstehung von Oxylaktonen aus Phenylbrenztraubensäure*. Bei der Darst. der Phenylbrenztraubensäure aus dem Phenylcyanbrenztraubensäureester durch Kochen mit Schwefelsäure entsteht neben jener Säure noch ein Prod., das nach den Beobachtungen der Vf. als ein Oxylakton aufzufassen ist. Die Substanz hat die Zus. $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_3$, schm. bei 171° und bildet sich aus der Phenylbrenztraubensäure wahrscheinlich nach der folgenden Gleichung:



In sehr verd. Natronlauge löst sich die Substanz momentan, scheidet aber dann alsbald prächtige Blättchen eines Natronsalzes ab. Erwärmt man das Natronsalz, so tritt deutlich der Geruch nach Phenyläthylaldehyd auf, durch Destillation der alkal. Lsg. erhält man diesen Aldehyd und Phenylbrenztraubensäure. Die neue Verb. ist ein Kondensationsprod. aus beiden Substanzen. Ein ganz ähnlich sich verhaltendes Prod. $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_3$, F. 206°, erhält man auch durch Kondensation des Benzaldehyds mit

Phenylbrenztraubensäure. Vff. bezeichnen das bei 171° schm. Laktone als *Benzyl-lakton*, das bei 206° schm. als *Phenyl-lakton*. Durch Einw. von Jodmethyl auf das trockene Na-Salz des Benzyl-laktone erhält man die Methylverb., F. 102°. In der nämlichen Weise liefs sich auch die Benzylgruppe einführen, wobei eine in prachtvollen Säulen krystallisierende, bei 67° schm. Verb. erhalten wurde. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 2222—26. 24/9. Strafsburg i. E.) SACHSSE.

Franz Loth und A. Michaelis, *Über die Einwirkung von Thionylchlorid auf einige organische Verbindungen*. Thionylchlorid wirkt auf Anisol erst bei Ggw. von Aluminiumchlorid, dann aber wie ein Gemisch von $\text{SOCl}_2 + \text{SO}_2$, es entweichen nämlich HCl und SO_2 , und es entsteht *Thioanisol*, F. 46°, wl. in W., welches durch Brom in *Eg.-Lsg.* in ein *Tetrabromthioanisol*, F. 132°, durch kalte, verd. HNO_3 (D. 1,3) in *Thionylanisol*, $\text{SO}(\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_3)_2$, F. 96°, durch Kaliumpermanganat in *Anisolsulfon*, F. 120°, verwandelt wird. Aus *p*-Bromanisol, Thionylchlorid und Aluminiumchlorid entsteht kein gebromtes Thioanisol, vielmehr *p*-Bromchloranisol, F. 65°. Durch verd. HNO_3 geht das Tetrabromthioanisol in die entsprechende Thionylverb., F. 155°, über. Durch Brom entsteht aus dem Anisolsulfon ein Monobromanisolsulfon, F. 170°. Analog werden aus Phenetol dargestellt *Thiophenetol*, F. 55°, dessen Tetrabromid bei 142° schm.; *Thionylphenetol*, F. 116°, und *Phenetolsulfon*, F. 263°, dessen Monobromid bei 185° schm. Auf die α -Naphtholäther wirkt Thionylchlorid ohne Chloraluminium, bei den β -Naphtholäthern ist Zusatz von Aluminiumchlorid notwendig. So wurden dargestellt α -Thionaphtholmethyl- und -äthyläther, FF. 135° und 152°, und β -Thionaphtholmethyl- und -äthyläther, deren letzterer bei 195° schmilzt. Thionylverb. und Sulfone konnten aus den Naphtholäthern nicht dargestellt werden; durch Oxydation mit Permanganat in heifsem *Eg.* wurden zwei Verbb., FF. 232° und 167°, dargestellt, deren Konstitution nicht ermittelt ist. — Auf Thionylbenzol wirkt Thionylchlorid in *Bzl.-Lsg.* nach der Gleichung $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO} + \text{SOCl}_2 = \text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{Cl} + \text{S} + \text{HCl} + \text{SO}_2$, unter Bildung von *Monochlorthiobenzol*, welches durch Brom in *Eg.* in *Bromchlorthiobenzol*, F. 110°, durch Chlor in *Eg.-Lsg.* in *Dichlorthiobenzol*, F. 88°, durch längere Einw. von Chlor in ein Gemenge von Tri- u. Tetrachlorthiobenzol verwandelt wird. Benzaldehyd wird von Thionylchlorid in Benzalchlorid, von Einfachchlorarschwefel bei 150° in Benzoylchlorid verwandelt. Aceton u. Thionylchlorid reagieren heftig aufeinander, die Prodd. der Rk. sind nicht näher charakterisiert; aus Acetoxim u. Thionylchlorid entsteht ein Öl, dessen Schwefelgehalt annähernd dem eines Schwefligsäureesters des Acetoxims entspricht. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 2540—48. 24/9. [12/8.] Rostock. Chem. Univ.-Inst.) FROMM.

J. Kliebeisen, *Über die Thionylverbindungen substituierter Phenylhydrazine und der Hydrazinbenzoesäuren*. Durch Schütteln der Lösungen der Phenylhydrazine mit Thionylanilin werden die beiden Wasserstoffatome der Amidogruppe im Hydrazin durch Thionyl ersetzt. So entsteht aus *m*-Nitrophenylhydrazin und *o*-Nitrophenylhydrazin, gewonnen nach der Methode von BISCHLER, *m*-Nitrothionylphenylhydrazon, $\text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4\text{NH.N}:\text{SO}$, F. 185°, welches durch Alkalien zers. wird, durch Brom in *m*-Nitrodiazobenzolperbromid und durch Thionylchlorid beim Erhitzen in *m*-Nitrobenzoldiazochlorid verwandelt wird, bzw. *o*-Nitrothionylphenylhydrazon, F. 128°, welches bei einem Versuche phosphorigsaures *o*-Nitrophenylhydrazin, F. 160°, lieferte. Die halogenisierten Phenylhydrazine wurden nach den Methoden von E. FISCHER, L. MICHAELIS und BISCHLER erhalten und, wie oben beschrieben, mit Thionylanilin behandelt. So erhielt man *p*-Chlorthionylphenylhydrazon, F. 159°, welches durch Brom in das entsprechende Diazobenzolperbromid, durch heifses Thionylchlorid in sein Diazochlorid verwandelt wurde; *p*-Bromphenylthionylhydrazon, F. 168°, welches durch Brom in das Diazobenzolperbromid übergeht; *Dibromthionylphenylhydrazon*, F. 99°

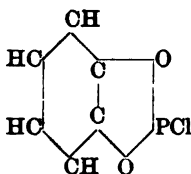
welches von Brom in das Perbromid verwandelt, von Thionylchlorid u. PCl_5 nicht angegriffen wird; *p*-Brom-*o*-nitrothionylphenylhydraxon, welches bei 157° schm. — Obwohl sich das Thionyl in die Amidobenzoësäure nicht einführen läßt, tritt es leicht in die Hydrazinbenzoësäuren ein. Die Hydrazinbenzoësäuren wurden nach E. FISCHER dargestellt. Benzoësäure-*m*-thionylhydraxon schm. bei 231° , Benzoësäure-*p*-thionylhydraxon bei 258° , beide Verbh. verhalten sich gegen Brom und Thionylchlorid wie die oben beschriebenen. Benzoësäure-*o*-thionylhydraxon schm. bei 152° u. zers. sich bei 155° nach der Gleichung $\text{C}_6\text{H}_4\text{<}\begin{smallmatrix} \text{COOH} \\ \text{NH.N} \end{smallmatrix}\text{:SO} = \text{C}_6\text{H}_4\text{<}\begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{NH} \end{smallmatrix}\text{>NH} + \text{SO}_2$, in schwefelige Säure u. Hydrazinbenzoësäureanhydrid. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 2549—56. 24/9. [14/8.] Rostock. Chem. Univ.-Inst.) FROMM.

A. Michaelis, Über die *o*- und *n*-Chlorphosphine der aromatischen Reihe. Den Rest PCl_5 des Phosphortrichlorids hat Vf. Chlorphosphin genannt. Tritt derselbe an Kohlenstoff für Wasserstoff ein, so entstehen die eigentlichen Chlorphosphine, z. B. $\text{C}_6\text{H}_5\text{PCl}_2$, Phenylchlorphosphin. Vf. schlägt vor, Verbh., in denen PCl_2 an N, O oder S gebunden ist, *o*-, *n*-, *s*-Chlorphosphine zu nennen, z. B. $\text{C}_6\text{H}_5\text{OPCl}_2$, Phenol-*o*-chlorphosphin (primäres *o*-Chlorphosphin), $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2\text{PCl}_2$, Diphenol-*o*-chlorphosphin (sekundäres *o*-Chlorphosphin) und $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_3\text{P}$, Triphenol-*o*-chlorphosphin (tertiäres *o*-Phosphin). Entsprechend sind die Derivate des Phosphoroxychlorids als *o*-Oxychlorphosphine, die Säurederivate der *o*-Chlorphosphine als *o*-phosphinige Säuren, die Säurederivate der *o*-Oxychlorphosphine als *o*-Phosphinsäuren zu bezeichnen. — Die einfachen *n*-Chlorphosphine scheinen bei der Bildung unter Verlust von HCl in Phosphazochloride, z. B. $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}:\text{PCl}$ überzugehen. Die Einzelheiten experimenteller Unters. finden sich in den folgenden Arbeiten von PH. KUNZ, W. KNAUER und MICHAELIS und G. SCHULZE. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 2556—59. 24/9. [15/8.] Rostock. Chem. Univ.-Inst.) FROMM.

Ph. Kunz, Über die *o*-Chlorphosphine des Phenols und der Naphtols. PCl_5 wirkt auf Anisol und Phenetol verschieden, je nachdem technisches oder reines Aluminiumchlorid zugegen ist. Bei Ggw. von technischem Chloraluminium entstehen unter Abspaltung von HCl Anisylchlorphosphin, $\text{C}_6\text{H}_4\text{<}\begin{smallmatrix} \text{OCH}_3 \\ \text{PCl}_2 \end{smallmatrix}$, bzw. Phenetylchlorphosphin, welche durch W. in die entsprechenden phosphinigen Säuren übergeführt werden. Bei Ggw. von reinem Aluminiumchlorid entweicht Chlormethyl, bzw. Chloräthyl, und es entsteht Phenol-*o*-chlorphosphin, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O.PCl}_2$, K. $214\text{—}216^\circ$, welches durch W. zu Phenol, phosphoriger Säure und HCl zers. wird. — PCl_5 u. α -Naphtol entwickeln beim Erwärmen HCl u. bilden α -Naphtol-*o*-chlorphosphin, K_{11} . $174\text{—}176^\circ$, D_{15} . 1,0775, welches durch warmes W. zerlegt, durch kaltes W. in α -naphtol-*o*-phosphinige Säure, F. 82° , deren Phenylhydrazinsalz bei 83° schmilzt, verwandelt wird. Bei der Einw. von POCl_3 auf α -Naphtol entsteht neben Di- α -naphtol-*o*-oxychlorphosphin und dem neutralen α -Naphtolester der Phosphorsäure, F. 145° , α -Naphtol-*o*-oxychlorphosphin, $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O.POCl}_2$, K_{10} . $198\text{—}200^\circ$, K. $325\text{—}327^\circ$, D_{15} . 1,0685, welches durch kaltes W. in α -Naphtol-*o*-phosphinsäure, $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O.PO(OH)}_2$, F. 142° übergeht, deren neutrales Phenylhydrazinsalz bei $147\text{—}148^\circ$, deren saures bei 188° schm.; beide werden aus der Säure selbst gewonnen. Aus dem *o*-Oxychlorphosphin u. A. entsteht der Diäthylester der *o*-Phosphinsäure, D_{11} . 1,0041, aus dem *o*-Oxychlorphosphin und Phenylhydrazin das Phenylhydrazid dieser Säure, F. $168\text{—}169^\circ$. — Das oben erwähnte Di-*o*-oxychlorphosphin liefert mit A. den Ester α -($\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}$), $\text{PO(OC}_2\text{H}_5)_2$, F. $31\text{—}32^\circ$. Analog entstehen aus β -Naphtol-*o*-chlorphosphin, K_{11} . $179\text{—}181^\circ$, D_{15} . 1,0791 β -naphtol-*o*-phosphinige Säure, F. 111° , deren Phenylhydrazinsalz bei $98\text{—}99^\circ$ schm.. β -Naphtol-*o*-oxychlorphosphin. F. 39° , K_{10} . $204\text{—}205^\circ$, β -Naphtol-*o*-phosphinsäure, F. 167° , deren neutrales Phenylhydrazinsalz bei 168° , deren saures bei 180° schm., deren

Äthylester D_{18} , 1,0439 zeigt, deren Phenylhydrazid bei 188° schm., endlich *Di-β-naphthol-o-phosphinsäure*, F. 142° , deren Phenylhydrazinsalz bei 183° schmilzt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 2559—65. 24/9. [15/8.] Rostock. Chem. Univ.-Inst.) FROMM.

W. Knauer, Über die *o*-Chlorphosphine der zweiatomigen Phenole. Resorcin reagiert mit viel überschüssigem PCl_5 bei langem Erhitzen unter Bildung von *Resorcin-di-o-chlorphosphin*, $m-C_6H_4(OPCl_2)_2$, K_{88} . 240° , D_{18} . 1,5696, welches von kaltem W. gespalten, von Chlor substituiert wird. Mit $POCl_3$ analog behandelt, liefert Resorcin *Resorcin-di-o-oxychlorphosphin*, $m-C_6H_4(O.POCl_2)_2$, K_{18} . 216° , K_{111} . 263° , D_{18} . 1,643, welches von W. zers., durch absol. A. in Resorcin-*o*-phosphinsäureäthylester übergeführt wird. Ganz analog entstehen aus Hydrochinon *Hydrochinondi-o-chlorphosphin*, K_{88} . 200° , F. 65° , *Hydrochinondi-o-oxychlorphosphin*, K_{10} . 270° , F. 123° , und Hydrochinon-*o*-phosphinsäureäthylester, welcher, durch W. zers., den Diäthyläther des Hydrochinons, F. $65-66^\circ$, liefert. — Brenzkatechin verhält sich unähnlich den Isomeren, hier entstehen durch PCl_5 sekundäres Brenzkatechin-*o*-chlorphosphin, K_{88} . 140° , F. 30° , welchem



nebenstehende Formel zukommt, neben tertiärem Brenzkatechin-*o*-phosphin, $C_6H_4(O)_2P.O(C_6H_4)O.P(O)_2C_6H_4$, D_{18} . 1,353. Phosphoroxchlorid verwandelt Brenzkatechin in tertiäres Brenzkatechin-*o*-phosphinoxyd, $C_6H_4(O)_2PO.O(C_6H_4)O.OP(O)_2C_6H_4$, welches durch Erhitzen mit überschüssigem $POCl_3$ in sekun-

däres Brenzkatechin-*o*-oxychlorphosphin, K_{88} . 162° , F. 35° , übergeht. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 2565—72. 24/9. [15/8.] Rostock. Chem. Univ.-Inst.) FROMM.

A. Michaelis und G. Schulze, Über die *n*-Oxychlorphosphine der aromatischen Amine (vgl. **94**. I. 424). Die Ester der Anilin-*n*-phosphinsäure entstehen durch die Einw. des Chlorides auf die Alkohole oder Phenole; der Diäthylester schm. bei 93° , der Phenylester bei 129° , der *p*-Kresylester bei 133° . Durch Erhitzen von 2 Mol. trockenem salzsauren Anilin mit 1 Mol. $POCl_3$ und Waschen des Prod. mit h. W. erhält man *Dianilin-n-oxychlorphosphin*, F. 174° , $(C_6H_5NH)_2POCl$, welches durch Lösen in Alkalien u. Fällen mit verd. HCl in *Dianilin-n-phosphinsäure*, $(C_6H_5NH)_2PO.OH$, F. 213° , übergeht, deren Phenylester bei 125° schmilzt, deren Kupfersalz wasserfrei kristallisiert. Mit überschüssigem *p*-Toluidin erhitzt, liefert Anilin-*n*-oxychlorphosphin *Anilindi-p-toluidin-n-phosphinoxyd*, F. 168° , dessen Trinitroderivat bei 220° schm. Ebenso entsteht *Anilindi-o-toluidin-n-phosphinoxyd*, F. 201° . — Analog obigen Anilinderivaten werden erhalten der Äthylester, F. 98° , Phenylester, F. 134° , *p*-Kresylester, F. 161° , der *p*-Toluidin-*n*-phosphinsäure; *Dianilin-p-toluidin-n-phosphinoxyd*, F. 168° , *Di-p-toluidin-n-oxychlorphosphin*, F. 210° , *Di-p-toluidin-n-phosphinsäure*, F. 124° , deren Kupfersalz aus W. kristallisiert. — *o*-Toluidin-*n*-oxychlorphosphin, F. 91° , aus *o*-Toluidin (1 Mol.) und $POCl_3$ (2 Mol.), wird analog übergeführt in den Äthylester, F. 95° , Phenylester, F. 176° , Kresylester, F. 161° , der entsprechenden *n*-Phosphinsäure; in *Di-o-toluidin-n-oxychlorphosphin*, F. 190° , in *Di-o-toluidin-n-phosphinsäure*, F. 120° , deren Kupfersalz aus heißem W. kristallisiert, u. in *Dianilin-o-toluidin-n-phosphinoxyd*, F. 175° . (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 2572—79. 24/9. [12/8.] Rostock. Chem. Univ.-Inst.) FROMM.

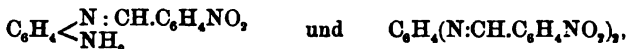
O. Hinsberg, Über die Einwirkung von Phosphortri- und Pentachlorid auf *o*-Toluylendiamin. Durch Wechselwirkung von aromatischen *o*-Diaminen mit SO_2 und SeO_2 erhielt Vf. 1889 ringförmige Verbb. (**90**. I. 28); die vorliegende Unters. beschäftigt sich mit der Darst. P-haltiger Ringverbb. Aus *mp*-Toluylendiamin und PCl_5 wurde eine Verbindung $C_{14}H_{17}N_4OP$ erhalten, farblose Nadeln, F. 200° , in der ein aus P, N, C bestehender Ring vorhanden ist, der durch Alkalien und Säuren leicht gespalten wird. Wahrscheinlich kommt dem Produkt die Konstitution I. zu,

d. h. sie ist das Analogon der Trianilidophosphorsäure. Intermediär entsteht wahrscheinlich die Verb. $C_6H_5(NH)_2.PCl_2.NHC_6H_5NH_2$. — Aus mp-Toluylendiamin und

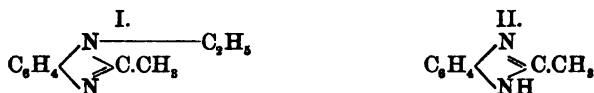


PCl_2 entsteht dieselbe Verb.; ein Körper der Konstitution II. wurde niemals erhalten. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 2178—80. [16/7.] Genf. Univ.-Lab.) HEFELMANN.

O. Hinsberg u. Fr. Funcke, Über die Aldehydinreaktion. Einwertige Aldehyde liefern mit aromatischen o-Diaminen Phenylamidine oder alkylierte Phenylamidine, die LADENBURG *Aldehydine* nennt. Bemerkenswert erscheint es, daß nunmehr auch die in erster Phase entstehenden Prodd. isoliert werden konnten. Aus p-Nitrobenzaldehyd und o-Phenylendiamin entstanden zunächst die beiden dem Benzylidinanilin entsprechenden Verbb.:



die sich bei Ggw. von schwachen Säuren leicht in Phenylamidinderivate umwandeln. *Acetaldehydin* (I.), aus Acetaldehyd u. o-Phenylendiamin, farbloses Öl, $K^{60} = 257^\circ$. Jodhydrat mit $1H_2O$, farblose Nadeln, F. $159,5-160^\circ$; Nitrat, farblose Nadeln, Acetaldehydin wurde auch durch Erhitzen von Monoäthyl-o-phenylendiamin mit Eg. im Druckrohr bei 170° dargestellt. — *Äthyphenylendiamin* (II.), entsteht neben



Acetaldehydin; echte Anhydrobase, F. 175° . — *Propaldehydin* (III.), gelbes Öl von bitterem Geschmack. Jodhydrat mit $1H_2O$, farblose Nadeln, F. $128-129^\circ$. — *Propenylphenylamidin*, F. $177-178^\circ$. — *Nitrobenzyliden-o-phenylendiamin* (Formel oben), rote metallglänzende Blättchen, F. 134° (u. Zers.). — *Dinitrobenzyliden-o-phenylendiamin* (Formel oben), hellgelbe Nadeln, F. 222° . — *p-Nitrobenzylidenphenylamidin*, $C_6H_5 < \begin{array}{c} N \\ \diagup \quad \diagdown \\ NH \end{array} > C.C_6H_5NO_2$, wurde aus Mononitrobenzylidenphenylendiamin und

aus Dinitrobenzyliden-o-phenylendiamin erhalten; hellgelbe, langgestreckte Prismen, F. 322° . — *Dinitrobenzaldehydin* (IV.), entsteht neben der nicht alkylierten Anhydro-



base beim Erwärmen des Dinitrobenzylidenphenylendiamins mit Eg., schwachgelbe, schiefe, sechsseitige Platten, F. $212,5^\circ$. — m-Nitrobenzaldehyd wirkt auf o-Diamine in neutraler Lsg. ganz analog der isomeren p-Verb., nur lagern sich die entstehenden Benzylidenverbb. leichter um, wie in der p-Reihe. Auch Traubenzucker bildet mit o-Toluylendiamin ein analoges Kondensationsprod. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 2187—93. [16/7.] Genf. Univ.-Lab.) HEFELMANN.

Otto N. Witt und Hans von Helmolt, Über die Reduktionsprodukte alkylierter Azofarbstoffe der Naphtalinreihe. III. Mitteilung. (Forts. von 92. I. 748.) Die zweite bei der Behandlung des Äthyläthers des Anilinazo- α -naphtols mit HCl und Zinnsalz entstehende Base ist kein Umlagerungsprod., sondern das durch Spaltung des Azofarbstoffes entstandene *Äthyl-p-amido- α -naphtol*. Reduziert man nur mit Zinnsalz ohne Anwendung von HCl, so erhält man die früher beschriebene Base I. in guter Ausbeute. Um auch das Verhalten der Äther des p-Toluidinazo- α -naphtols

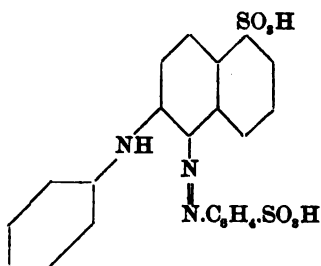
bei der Reduktion untersuchen zu können, wurde der Farbstoff mit dem entsprechenden wasserfreien Alkohol, Chlorzink und HCl behandelt. Der so erhaltene *p*-Toluidinazo- α -naphtholäthyläther, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{N:N.C}_{10}\text{H}_7\text{O.C}_2\text{H}_5$, hat F. 125°, u. geht durch Reduktion mit Zinnsalz in das bei 118–119° schm. Äthoxyl-*p*-tolyl-o-naphtylendiamin, $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}$, über. Die Konstitution dieser Verb. wurde durch ihre Rk. mit o-Diketonen festgestellt. Beim Kochen mit Benzil in Eg.-Lsg. entsteht *p*-Tolyläthoxynaphtostilbazoniumchlorid, das beim Erhitzen mit alkoh. NH_3 auf 130° in einen roten, zur Gruppe der Safranine gehörigen Farbstoff verwandelt wird, dessen Chlorhydrat die Formel $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$ besitzt. Sowohl die früher beschriebene Base I. als die homologe Tolybase reagieren, wenn auch schwierig, mit Dioxyweinsäure unter Bildung von Carbonsäuren der Azoniumbasen. Das aus Base I erhaltene Phenyläthoxynaphtotrazoniumchlorid, $\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}$, bildet gelbe Krystallflocken, die sich in W. u. A. leicht mit gelber Farbe und grüner Fluoreszenz lösen. Aus der Tolybase wurde das *p*-Tolyläthoxynaphtotrazoniumchlorid dargestellt; dasselbe bildet gelbe Blättchen, deren Analyse aber nicht die Formel $\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}$, sondern die Formel eines Anhydrids $\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}$ ergibt. Löst man die gelbe Verb. in sehr wenig h. W., so erhält man beim Erkalten rote Nadeln, die sehr hygroskopisch und deshalb nicht analysierbar sind, aber wahrscheinlich die Zus. $\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}$ besitzen. Die Anhydridbildung erfolgt vermutlich durch Austritt eines Mol. W. aus den Carboxylen des Dioxyweinsäurerestes. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 2351–57. Charlottenburg. Techn. Hochschule.)

BODLÄNDER.

Otto N. Witt und Arthur Buntrock, *Über die Reduktionsprodukte alkylierter Azofarbstoffe der Naphtalinreihe.* (IV. Mitteilung.) Als Ausgangsprodukt diente in diesen Versuchen das Amidophenolazo- α -naphtol, $\text{OH.C}_6\text{H}_4\text{N:N.C}_{10}\text{H}_7\text{OH}$; dasselbe wurde durch Diazotierung von p-Amidophenol und Kuppelung mit α -Naphtol dargestellt und zur Gewinnung von Phenetidinazo- α -naphtholäthyläther, in alk. Lsg. mit Bromäthyl behandelt. Das Prod. $\text{C}_7\text{H}_5\text{O.C}_6\text{H}_4\text{N:N.C}_{10}\text{H}_7\text{OC}_2\text{H}_5$, bildet gelbrote Nadeln von blauem Schimmer, ist unl. in W. und in Alkalien, hat F. 122–123° und l. sich in konz. H_2SO_4 mit blauvioletter Farbe. Von den einfach alkylierten Derivaten des Amidophenolazo- α -naphtols wurde der Amidophenolazo- α -naphtholäthyläther, $\text{OH.C}_6\text{H}_4\text{N:N.C}_{10}\text{H}_7\text{OC}_2\text{H}_5$, F. 171°, durch Diazotierung des Äthyläthers von p-Amido- α -naphtol und Kuppelung mit Phenol, das Phenetidinazo- α -naphtol, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O.C}_6\text{H}_4\text{N:N.C}_{10}\text{H}_7\text{OH}$, F. 168°, durch Diazotierung von p-Phenetidin und Kuppelung mit α -Naphtol dargestellt. Bei weiterer Äthylierung beider Verb. durch Bromäthyl und Kalilauge wird der beschriebene Phenetidinazo- α -naphtholäthyläther erhalten. Bei Reduktion des letzteren mit Zinnchlorür und HCl wird er in p-Amidophenetol und p-Amidonaphtholäthyläther gespalten; dagegen entsteht bei Reduktion durch Zinnchlorür in A. ohne HCl durch Umlagerung eines intermediär gebildeten Hydrazokörpers eine neue Base, das Diäthoxyphenyl-o-naphtylendiamin, $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2$, welches aus Lg. in schwefelweisen, bei 103° schm. verfilzten Nadeln krystallisiert. Daß diese Base ein äthyliertes o-Diamin ist, geht daraus hervor, daß sie sich mit o-Diketonen zu Azoniumbasen kondensiert. Durch Kondensation mit Benzil entsteht das Diäthoxyphenylnaphtostilbazoniumchlorid, $\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{ClO}_2$, welches aus wss. Lsg. durch HCl in gelben, glänzenden Krystallen ausgeschieden wird, die sich in A. und h. W. mit gelber Farbe lösen. Bei Behandlung mit alkoh. NH_3 wird eine Äthoxylgruppe durch eine Amidogruppe ersetzt, und es entsteht das Safranin, $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{ClO} + \text{H}_2\text{O}$, welches schöne, rote Nadelchen bildet, die in W. und A. mit gelbroter Farbe und grüngelber Fluoreszenz l. sind; Seide wird durch den Farbstoff schön rosenrot mit starker orangegelber Fluoreszenz gefärbt. Ein Ersatz beider Äthoxylgruppen der Stilbazoniumbase durch Amidogruppen ist bisher nicht gelungen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 2358–63. Charlottenburg. 1/8.)

BODLÄNDER.

Rudolf Lesser, *Zur Kenntnis der Monosulfosäuren des Phenyl- β -naphthylamins und der aus ihnen entstehenden Azofarbstoffe*. Es wurden nach dem DRP. 53 649 von BAEYER und Co. die beiden Sulfosäuren A und B des Phenyl- β -naphthylamins dargestellt. Die A-Säure, welche nach DRP. 70 349 identisch ist mit β -Phenyl-naphthylamin- α_2 -sulfosäure, wurde mit Diazobenzolsulfosäure behandelt, wobei ein roter Farbstoff entsteht, der das Natriumsalz einer Säure der nebenstehenden Kon-



stitution ist. Die freie Säure erhält man in schwarzen Krystallen durch vorsichtiges Ansäuern mit HCl; dagegen entstehen beim Kochen des Farbstoffes mit HCl hellbraun gefärbte glänzende Nadeln der Zus. $C_{10}H_{10}N_2SO_3$, welche beim Schmelzen mit Kali *Eurhodol* bilden und demnach die Konstitution einer *Phenonaphthazin-sulfosäure* besitzen. Die Bildung dieser Säure beweist, daß die Diazobenzolsulfosäure zu der vorhandenen Imidgruppe in o-Stellung getreten ist. Bei Reduktion

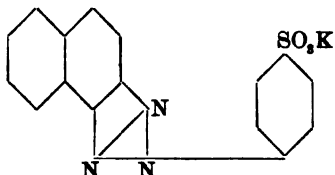
des Farbstoffes durch Zinnchlorür und HCl wurde das Natriumsalz der *Phenyl-naphthylendiaminsulfosäure*, $C_{10}H_{11}N_2SO_3Na + H_2O$ erhalten.

Aus der B-Säure, welche die Konstitution einer β -Phenyl-naphthylamin- α_2 -sulfosäure besitzt, wurde durch Einw. von Diazobenzolsulfosäure ein Farbstoff erhalten, der bei Reduktion mit Zinnchlorür u. HCl eine Säure ergab, die die Zus. $C_{10}H_{11}N_2SO_3$ einer Diaminsulfosäure besitzt. Diese Säure ist kein o-Diamin, da sie sich mit o-Diketonen nicht kondensieren läßt. Die Fähigkeit der Säure, sich mit α -Naphtol unter Mitwirkung von Ferricyankalium als Oxydationsmittel zu einem Indophenol zu kondensieren, beweist, daß die Sulfosäure eines substituierten p-Diamins vorliegt. Hieraus ergibt sich, daß bei der Bildung des zur Reduktion benutzten Farbstoffes die Azogruppe nicht in den Naphtalinrest eingetreten ist, sondern in den Benzolkern, und dies wird bestätigt durch die Analogie des Farbstoffes mit dem Ammoniumsalz der Phenylamidoazobenzolsulfosäure, dem Tropäolin 00. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 2363—70. Charlottenburg 9/8.)

BODLÄNDER.

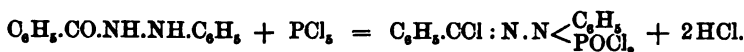
Otto N. Witt und Georg Schmitt, *Über naphthylierte Benzolsulfamide und Toluolsulfamide*. Zur Darst. der naphthylierten Sulfamide wurde das Sulfochlorid mit dem Amin bei Ggw. von entwässertem Natriumacetat und Ausschluß von W. zur Rk. gebracht. Es wurden so erhalten α -Naphthylbenzolsulfamid, $C_{10}H_7.NH.SO_2.C_6H_5$, F. 166—167°, welches dem α -Naphtol sehr ähnlich und in Ätzalkalien ll., in NH_3 und kohlensauen Alkalien wl. ist. Das β -Naphthylbenzolsulfamid hat F. 102 bis 103°, bildet dicke Nadeln und ist dem Isomeren und dem Naphtol sehr ähnlich. Aus Toluol-p-sulfochlorid und α -Naphthylamin wurde α -Naphthyltoluol-p-sulfamid, $C_{10}H_7.NH.SO_2.C_6H_4$, F. 157°, erhalten; das β -Isomere hat F. 133°. Die Ähnlichkeit der beschriebenen Verbb. mit den Naphtolen machte es wahrscheinlich, daß sie mit Diazoverbb. unter Bildung von Azofarbstoffen reagieren würden. In der That bildet β -Naphthyltoluol-p-sulfamid mit Diazobenzolchlorid einen in orangeroten Nadeln vom F. 201° krystallisierenden, in verd. Kalilauge mit gelber Farbe l. Farbstoff der Zus. $C_{12}H_{11}N_2SO_3$, welcher identisch ist mit dem Farbstoff, der durch Einw. von Toluol-p-sulfochlorid auf Anilin-azo- α -naphthylamin entsteht. Auch Diazobenzolsulfosäure und diazierte Naphtionsäure geben mit α -Naphthyltoluol-p-sulfamid Farbstoffe, die Wolle aus saurem Bade gelb färben. Auch mit β -Naphthyltoluol-p-sulfamid giebt Diazobenzolchlorid einen Azofarbstoff; derselbe krystallisiert in roten, diamantglänzenden Blättern von grünem Metallglanz u. ist wie der entsprechende aus β -Naphtol

erhaltene Farbstoff in verd. Kalilauge unl. Bei der Einw. von Diazoderivaten aromatischer Amidosulfosäuren auf das β -Sulfamid entstehen gleichfalls wasserlösliche Azofarbstoffe. Der von der Sulfanilsäure sich ableitende Farbstoff bildet scharlachrote verfilzte Nadelchen, deren Leg. Wolle aus saurem Bade scharlachrot färbt; die von der β -Naphthylamin- β - und - α -Säure sich ableitenden Farbstoffe färben Wolle aus saurem Bade bräunlichrot. Neben diesen Farbstoffen entstehen bei der Einw. von Diazoderivaten aromatischer Amidosulfosäuren auf das β -Naphthyltoluol-p-sulfamid farblose Prodd. Das bei der Einw. von Sulfanilsäure erhaltene farblose Prod. bildet ein Kalisalz der Zus. $C_{16}H_{10}N_2SO_3K$. Dasselbe entsteht auch durch Oxydation des gleichzeitig gebildeten Azofarbstoffes mittels Ferridcyankalium in alkal. Leg. unter gleichzeitiger Abspaltung des ursprünglich in das β -Naphthylamin eingeführten Sulfosäurerestes. Der farblose Körper ist demnach das Kaliumsalz der Sulfosäure des symmetrischen Phenylazimidonaphthalins (s. nebenstehende Formel). Die Substanz ist die p-Sulfosäure des von ZINCKE durch Oxydation des Anilino- β -naphthylamins mit Chromsäure erhaltenen Phenylazimidonaphthalins u.

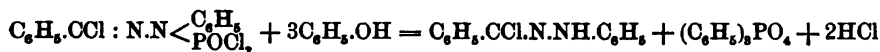


wurde in letzteres durch Erhitzen mit HCl auf 210° übergeführt. Die entsprechenden, aus der BRONNER'schen und Badischen Säure erhaltenen farblosen Verbb. sind die Kaliumsalze von zwei isomeren Sulfosäuren des symmetrischen β -Naphthylazimidonaphthalins. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 2370—77. Charlottenburg 14/8.) BODL.

H. v. Pechmann und L. Seeberger, Über die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf s-Benzoylphenylhydrazin. Werden gleiche Gewichtsteile beider Verbb. auf dem Wasserbade bis zum Aufhören der Salzsäureentwicklung erhitzt, so verläuft die Rk. wahrscheinlich nach der Gleichung:



Das dabei gebildete substituierte Amidchlorid der Phosphorsäure wurde nicht isoliert, geht aber in sd. Ä. über. Durch Versetzen der äther. Leg. mit W. wird s-Benzoylphenylhydrazin zurückgebildet, wird die ätherische Leg. indessen mit äther. Phenollsg. versetzt, so bilden sich nach der Gleichung:



Chloromethylbenzenphenylhydrazon, F. 131° , unl. in NaOH, neben Triphenylphosphat, F. 45° . Neben diesen Produkten entsteht das Lakton der s-Benzoylphenylhydrazidophosphorsäure, $C_6H_5.C : N.N.C_6H_5$, F. 161° , ll. in A., unl. in W., welches Queck-

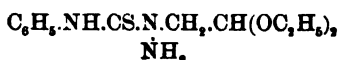
silberoxyd nicht reduziert. Dies letztere Lakton entsteht leichter, wenn man obige äther. Leg. in 3 Mol. gekühlten Methylalkohol tropfen läßt. Aus den Mutterlaugen dieses Laktons oder besser durch direktes Eintragen des rohen Schmelzproduktes in überschüssigen gekühlten Holzgeist erhält man s-Dibenzoylphenylhydrazidophosphorsäure, $(C_6H_5.CO.NH.N.C_6H_5)_2POOH$, F. $131—132^\circ$, welche in Chlf. Quecksilberoxyd

schon in der Kälte reduziert. Das Lakton dieser Säure, $C_6H_5.CO.NH.N(C_6H_5) > \begin{smallmatrix} C_6H_5 \\ PO \end{smallmatrix}$, F. $164,5^\circ$, scheidet sich aus der oben genannten, stark konz. äther. Leg. nach mehrtägigem Stehen aus. Eine ähnliche Zus., wie die letztgenannte Verb., besitzt ein Prod., F. 220° , wl. in A., welches entsteht, wenn PCl_5 und s-Benzoylphenylhydrazin

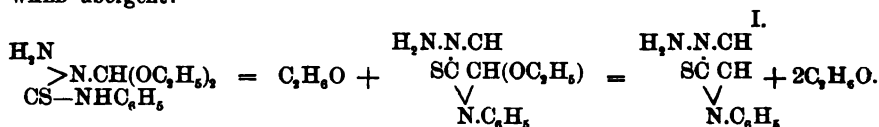
einige Stunden erhitzt, mit Ä. extrahiert und die äther. Leg. eingeengt wird. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 2121—25. 24/9. [25/7.] München. Chem. Lab. d. Akad. der Wissensch.) FROMM.

Robert Otto, *Löslichkeit des Phenylhydrazins in wässerigen Lösungen der Alkalisalze von Sulfinsäuren, Sulfonsäuren, Fettsäuren und Gallensäuren*. Das Phenylhydrazinsalz der β -Naphthylsulfinsäure scheidet bei Zusatz von KOH kein Phenylhydrazin aus. Vf. findet den Grund darin, daß die Alkalisalze der Sulfinsäure Phenylhydrazin leicht lösen. Solchen Legg. ist das Phenylhydrazin durch Ä. schwer oder gar nicht zu entziehen. Bei Zusatz von viel konz. Alkali fällt das Phenylhydrazin mit dem Sulfinsäuresalz aus. Ein gleiches Verhalten zeigen die Natriumsalze der α -Naphthalinsulfinsäure, Benzolsulfinsäure, p-Toluolsulfinsäure, aber nicht das der Äthylsulfinsäure. Phenylhydrazin lösen auch die Alkalisalze der aromatischen Sulfosäuren, höheren Fettsäuren u. der Gallensäuren, endlich eine wss. Leg. von Natriumsalicylat. Vf. macht auf die Analogie des Phenylhydrazins mit den Phenolen aufmerksam, welch' letztere sich bekanntlich in Seifen, in Natriumsalicylat und Kresotinat lösen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 2131—33. 24/9. [17/7.] Braunschweig. Lab. f. synthet. u. pharmazeut. Chemie d. Techn. Hochschule.) FROMM.

Emil Fischer und Paul Hunsatz, *Über den Hydrazinoacetaldehyd. II. (Hydrazinoäthanal.)* (94. I. 413.) Hydrazinoacetal liefert durch Substitution an der Hydrazingruppe Derivate, die zum Teil durch nachfolgende Spaltung mit HCl in Derivate des Hydrazinoaldehyds übergeführt werden können. Letztere sind wenig stabil und liefern leicht Kondensationsprodd. — *Acetalyphenylthiosemicarbazid*:



wird durch HNO₃ in das von WOHL und MARCKWALD beschriebene Acetalyphenylthiocarbamid verwandelt. — Beim Sd. mit verd. HCl wird das Semicarbazid in eine Base C₁₁H₁₅N₃SO verwandelt, aus der beim Sd. mit konz. Säuren die Verb. C₉H₉N₃S entsteht, die durch Einw. von HNO₃ in Phenylimidazol von WOHL und MARCKWALD übergeht:



Die O-freie Base nennen Vff. *Phenylthioamidodihydroimidazol (I.)*, harte Kristalle, F. 89°, swl. in k. W., ll. in A. Hydrochlorat, F. 165° (u. Zers.). Benzylidenverb., F. 140—141°. Wird durch HNO₃ in Phenylimidazol übergeführt. — *Acetalyphenylsemicarbazid*, C₆H₅·NH·CO·N·H₂·CH₂·CH(OC₂H₅)₂, aus Hydrazinoacetal und Phenylcyanat dargestellt, Nadeln, F. 65—66°. *Diharnstoff*, (C₆H₅·NH·CO)₂N₂H·CH₂·CH(OC₂H₅)₂, Nadeln, F. 171,2°. — Methylierung des Hydrazinoacetals (C₆H₅O)₂CH·CH₂—N—NH₂, Öl,

Hauptprodukt: *Acetalyldimethylhydrazoniumjodid*,



Dem Chlorid ähnlich. Chloroplatinat, F. ca. 165° (u. Zers.). Wird schon in der Kälte durch konz. HCl zersetzt, wahrscheinlich unter Bildung des Aldehyds: CHO·CH₂·N(CH₃)₂CINH₂. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 2203—8. [30/7.] Berlin. I. Chem. Inst. der Universität.) HEFELMANN.

C. Schall, *Zur Existenz stereomerer Carbodiphenyl- und Ditolylimide*. Nach v. MILLER u. PLÖCHL soll hochschmelzendes β -Carbodiphenylimid in erstarrtem Benzol das Dreifache des normalen Molekulargewichtes besitzen. (S. 98.) Vf. zeigt

dagegen, daß α - u. β -Carbodiphenylimid in *Lsg.* gleiches Molekulargewicht besitzen, und diese Thatsache spricht also nicht gegen die vom Vf. u. PATSCHKOWETZKY angenommene Stereoisomerie derselben. Vf. hält seine und PATSCHKOWETZKY's Annahme über Raumisomerie bei den Carbodiphenyl- und Ditolylimiden entgegen den Ausführungen von V. MILLER und PLÖCHL durchaus aufrecht und erhebt gegen die scheinbare Richtigstellung der Natur jener Verb. seitens dieser Forscher Einspruch. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 2260—63. 24/9.) SACHSSE.

R. Meldola und J. W. Streatfeild, *Notiz über p-Dinitrodiazoamidobenzol*. (Berichtigung.) BR. PAWLEWSKI (Seite 237) hat jüngst angegeben, daß Vf. bei der Reduktion obengenannter Verb. nur p-Phenylendiamin erhalten hätten als einziges Reduktionsprod., was nicht der Fall ist: nur bei Anwendung von sauren Reduktionsmitteln u. Zn-Staub und alkoh. KOH entsteht p-Phenylendiamin. Vf. haben ferner den F. der Verb. nur zuerst zu 223°, später aber zu 228° angegeben, erkennen aber den von PAWLEWSKI gefundenen F. 231° als den wahrscheinlich richtigen an. PAWLEWSKI spricht ferner von der magentaroten Farbe, die beim Lösen der Dinitrodiazoverb. in k. alkoh. KOH-*Lsg.* auftritt, als ob diese Färbung von einem selbst in der Kälte sofort entstehenden Reduktionsprod. herrühre. Die zuerst hervorgerufene rote Farbe entsteht jedoch einfach infolge der Bildung eines Salzes der Dinitrodiazoverb., die durch Säuren unverändert wieder abgeschieden wird. Dieses Salz läßt sich, wie Vf. 1886 gezeigt haben, mit Alkyljodid in die betr. Äther überführen. Vf. haben auch einige dieser Salze dargestellt; Ag- und Cd-Salz sind leuchtend rot gefärbt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 2201—2. [16/7.]) HEFELMANN.

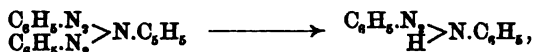
Eugen Bamberger, *Über Stereoisomerie bei Diazoverbindungen und die Natur der Isodiazokörper*. (Neunte Mitteilung: Über Diazoverbb.) HANTZSCH hat nach dem Verfasser in seiner Abhandlung (Seite 320) nicht den mindesten Beweis für die Existenz von Isodiazokörpern der Formel $C_6H_5.N : NX$ oder gar $C_6H_5.N : N : OX$ erbracht. Auf dem Gebiete der Diazoverbb. sei bisher keine einzige Thatsache bekannt, welche nötige, die Erklärungsprinzipien der Stereochemie zu verlassen und diejenigen der Stereochemie zu Hilfe zu nehmen. Die sterischen Formeln der Diazo- und Isodiazoverbb. haben den stereochemischen gegenüber erhebliche Nachteile. Die von HANTZSCH als scheinbar heterogen bezeichneten Oxime $R(CH) : NOH$ u. Diazo-hydrate $R(N) : NOH$ sind nach Vf. völlig heterogen, denn die Strukturidentität der Diazo- u. Isodiazokörper ist nicht bewiesen. Vf. geht darauf zunächst näher auf den Abschnitt II. der HANTZSCH'schen Publikation: „Beweise für die Strukturidentität von Diazo- u. Isodiazoverbb.“ über u. hält es nicht für bewiesen, daß strukturidentische Diazo- und Isodiazoverbb. $C_6H_5.N : N.X$ bestehen, auch selbst dann nicht, wenn einmal dargethan werden sollte, daß die beiden „benzoldiazosulfosauren Salze strukturidentisch sind.

Die theoretischen Betrachtungen im III. und IV. Abschnitt der erwähnten Arbeit von HANTZSCH (Stereochemie u. Konfigurationsbestimmung von Diazo- u. Isodiazoverbb. Allgemeine Stereochemie der Diazoverbb., vgl. auch S. 372) stützen sich nach Vf. auf die eine Thatsache, daß aus Diazobenzolnitrat und Kaliumsulfid ein Salz erhalten wird, welches im wasserfreien Zustande wahrscheinlich dieselbe Zus. hat, wie das benzoldiazosulfosaure Kalium von E. FISCHER.

Schließlich geht Vf. noch näher auf die HANTZSCH'schen Auseinandersetzungen: Kritik u. Widerlegung der angeblichen Beweise für die Natur der Isodiazoverbb. als Nitrosamine“ ein, u. kommt zu dem Resultate, daß es bisher keine einzige Erscheinung giebt, welche mit den von ihm (resp. SCHRAUBE u. v. PECHMANN) benutzten Nitrosaminformeln der Isodiazokörper im Widerspruche steht; die Stereoformeln von HANTZSCH sind nicht nur nicht bewiesen, sondern drücken auch im Gegensatz zu denjenigen des Vfs. Thatsachen von fundamentaler Bedeutung nicht aus. Mit der Aufgabe,

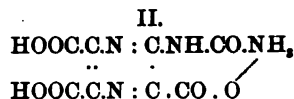
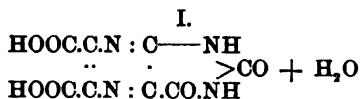
weiteres Beweismaterial für die Nitrosaminformel zu sammeln, ist Verfasser noch beschäftigt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 2582—95. 24/9. [13/8.] Zürich. Chem.-analyt. Lab. d. eidgen. Polytechn.) PROSKAUER.

Eugen Bamberger, Über die „stereoisomeren“ Diazoamidverbindungen von A. Hantzsch. (S. 372.) (XII. Mitt.: Über Diazooverbb.) Vf. pflichtet HANTZSCH bezüglich der Formel für isomere Diazoamidoverbb. $C_6H_5.N_2.H.C_6H_5$ bei, daß hier nur die Raumchemie Aufschluß geben kann. Mit dem Nachweis, daß es zwei verschiedene Körper von der Formel des Diazoamidobenzols giebt, wäre daher zugleich die Existenzfähigkeit stereoisomerer Diazooverbb. dargethan. Vf. hat die Verss. von HANTZSCH über isomere Diazoamidoverbb. wiederholt. Das von diesem entdeckte *Syndiazoamidobenzol* ist identisch mit dem von PECHMANN (94. I. 771) dargestellte *Bisdiazo benzolamid*, „die von HANTZSCH mitgeteilten Analysenzahlen sind falsch“; desgleichen ist das von HANTZSCH beschriebene „*p-Toluolsyndiazoamid*“ das von PECHMANN gefundene *Bis-p-diazo toluol-p-toluid*, $(C_6H_4.N_2)_2.N.C_6H_4$. Die von HANTZSCH hervorgehobene Farbstoffbildungsfähigkeit der Isomeren, das Charakteristikum ihrer Zugehörigkeit zur „Synreihe“, zeigen die PECHMANN'schen Verbindungen in deutlicher Weise, ebenso auch die Umwandlung in Antidiazoamidoverbb. mit alkoh. NH_3 bei 0°, welche darin besteht, daß von den beiden Phenylazogruppen eine (nur locker gebundene) abgelöst und durch H ersetzt wird:



eine Rk., welche von HANTZSCH als „Umdrehung der Synform in die Antiform“ erklärt wird. Vf. kritisiert schließlic noch die von HANTZSCH gemachten Angaben über Tautomerie der Diazoamidoverbb. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 2596—2601. 24/9. [13/8.] Zürich. Chem.-analyt. Lab. d. eidgen. Polytechn.) PROSKAUER.

O. Kühling, Über die Oxydation des Tolualloxazins. Durch die Oxydation des Tolualloxazins, C_6H_5 $\begin{array}{c} N:C-NH \\ > \\ N:C.CONH \end{array}$ CO (vergl. 91. II. 428), mit Permanganat in Sodalg. erhält Vf. eine Dicarbonsäure $C_6H_5O_4N_4$, F. 265°, für deren Konstitution die Formeln I. und II. diskutiert werden.

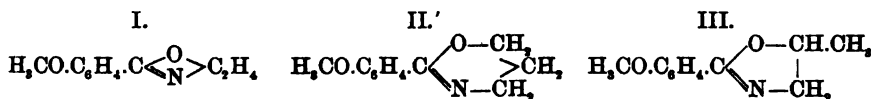


Vf. hält die Formel II., welche die Säure als ein betaïnartiges Kondensationsprod. der Säure $HOOC.C.N : C.NH.CO.NH_2$ erscheinen läßt, für wahrscheinlicher, $HOOC.C.N : C.CO.OH$

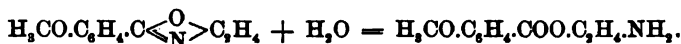
weil ein energisches Festhalten des Krystallwassers in diesem Falle wenig glaublich erscheint, und weil die Baryt- und Silbersalze bei der Analyse etwas zu hohe Werte liefern. Diese Werte würden sich bei Annahme der Formel II. durch Salzbildung unter partieller Beteiligung der durch die Amidogruppe nur schwach gebundenen dritten Carboxylgruppe leicht erklären lassen. Mit Jodmethyl kann das Silbersalz in einen Methylester übergeführt werden, dessen Lag. mit Silbernitrat ein amorphes Silbersalz fallen läßt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 2116—19. 24/9. [24/7.] Berlin. Org. Lab. Techn. Hochsch.) FROMM.

P. Behländer, Über einige Oxaxoline und Thiaxoline der Anissäurereihe. Ein Mol. Bromalkylamin und 1 Mol. Anisylchlorid werden mit 2 Mol. 12%ig. NaOH 10 Min. unter Kühlung geschüttelt, dann mit W. verdünnt abgesaugt, mit NaOH

verrieben, gewaschen und getrocknet. Bei Verwendung entsprechender Bromalkylamine entstehen so β -Bromäthylanisamid, $\text{H}_2\text{C.O.C}_6\text{H}_4\text{CO.NH.CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$, F. 162°, unl. in k. W., wl. in Essigester und Bal., ll. in A. und Ä.; γ -Brompropylanisamid, $\text{H}_2\text{C.O.C}_6\text{H}_4\text{CO.NH.CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$, F. 77,5°, Nadeln aus Lg.; β -Brompropylanisamid, $\text{H}_2\text{C.O.C}_6\text{H}_4\text{CO.NH.CH}_2\text{CHBrCH}_3$, F. 85°. — Fügt man zu 1 Mol. Bromalkylanisamid in wenig absol. A. 1 Mol. alkoh. KOH, so lagert sich dasselbe in Oxazoline um. So entstehen aus obigen Verb. μ -p-Methoxyphenyloxazolin, I., F. 63°, dessen Pikrat bei 192°, dessen Goldsalz bei 164—166° schmilzt; μ -p-Methoxyphenylpentoxazolin, II., F. 143°, dessen Pikrat bei 131—130°, dessen Platindoppelsalz bei 187—188° schm.; β -Methyl- μ -p-methoxyphenyloxazolin, III., F. 179°, dessen Pikrat bei 177°, dessen Platindoppelsalz bei 201° schm.



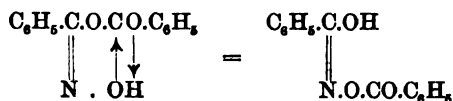
Durch Einw. sd. W. verwandeln sich die Oxazolinsalze in Amidoalkylanisate nach der Gleichung:



So entstehen aus obigen Verb. β -Amidoäthylanisat, F. 52°, dessen Bromhydrat bei 199—200°, dessen Pikrat bei 173°, dessen Chloroplatinat bei 217° schm.; γ -Amidopropylanisat, dessen Bromhydrat bei 95—97°, dessen Pikrat bei 161—162°, dessen Platinsalz bei 205° schm.; β -Amidopropylanisat, dessen Bromhydrat bei 164—167°, dessen Pikrat bei 189°, dessen Chloroplatinat bei 213° schm. — Durch trockene Dest. von Anissäure und Rhodanblei entsteht ein Destillat, K. 245—255°, welchem Ä. nach dem Kochen mit verd. Alkali Anisnitril entzieht. Durch Erhitzen mit frischem Schwefelammon im Rohr auf 100° entsteht aus dem Nitril Thioanisamid, F. 148—149°. Beim Erhitzen mit Alkylenbromiden entweicht HBr, und es entstehen Thiazoline. Dargestellt wurden μ -p-Methoxyphenylthiazolin, F. 54,5°, dessen Pikrat bei 187°, dessen Chloroplatinat bei 213° schm., μ -p-Methoxyphenylpentthiazolin, F. 46°, dessen Pikrat bei 107—108°, dessen Chloroplatinat bei 204° schm. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 2154—61. 24/9. [23/7.] Berlin. I. Univ.-Lab.) FROMM.

Alfred Werner und H. Buss, Über Benzylhydroximsäurechlorid. Der Ersatz des im Benzaldoxim an C gebundenen Aldoximwasserstoffs durch Cl erfolgt schon bei gewöhnlicher Temperatur. Leitet man in trockenes α -Benzaldoxim trockenes Cl ein, so scheidet sich zunächst Isobenzaldoxim aus, das bei weiterem Einleiten von Cl wieder verschwindet. Schüttelt man dann die äther. Lsg. mit Na_2CO_3 , so ergibt der Ä. beim Verdunsten Benzildioximhyperoxyd, Prismen, F. 114—115°. Leitet man dagegen in die äther. Lsg. von β -Benzaldoxim Cl ein, bis die Lsg. gelb geworden ist und stark HCl entwickelt, und verdunstet den Ä. sofort, so hinterbleibt ein Öl, das zum Teil erstarrt zu Krystallen vom F. 48°. Gegen Wasser ziemlich beständig, wird die Verb. durch Na_2CO_3 -Lsg. unter CO_2 -Entwicklung zersetzt und liefert ein Öl, das zu Krystallen vom F. 114° erstarrt und Benzildioximhyperoxyd ist. Die Krystalle vom F. 48° erwiesen sich als Benzhydroxim säurechlorid, $\text{C}_6\text{H}_5.\text{C} \begin{array}{c} \text{Cl} \\ \diagup \text{N.OH} \end{array}$. Wird

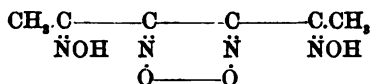
bequemer aus Chloroformlösung von Anti- oder Synbenzaldoxim unter Eiskühlung mittels Cl gewonnen. Liefert mit NH_3 Benzenylamidoxim; mit Dipropylamin Dipropylamidoxim, F. 62—66°; flache Tafeln. Mit Ag-Benzat liefert das Chlorid zunächst Dibenzhydroximsäure, F. 95°, welche sich beim Stehen oder beim einmaligen Umkrystallisieren in den Benzoxylester der Benzhydroxamsäure umlagert; F. 161°:



Nach LOSSEN ist die Dibenzhydroximsäure nicht existenzfähig. — Durch Einw. von Benzhydroximsäurechlorid auf AgNO_3 entsteht nicht Benzolnitrolsäure, sondern Benzildioximhyperoxyd; durch Einw. von Na-Alkoholat entstehen Äthylbenzhydroximsäure und Diphenylharnstoff.

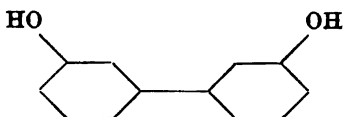
Schüttelt man Benzhydroximsäurechlorid mit Na_2CO_3 -Lsg., so wird HCl abgespalten, und es bildet sich Benzildioximhyperoxyd unter intermediärer Entstehung eines Öles, das vermutlich ein Isomeres des Phenylisocyanats darstellt u. die Konstitution $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}:\text{NO}$ besitzt. — KOH -Lsg. wirkt auf Benzhydroximsäurechlorid nach zwei Richtungen: einmal analog dem Na_2CO_3 , ein andermal tritt Ersatz von Cl durch OH ein unter Bildung von Benzhydroxamsäure.

Die Umwandlung des Benzhydroximsäurechlorids durch Na_2CO_3 erklärt die Konstitution der von SANDMEYER aus Isonitrosochloraceton durch Na_2CO_3 erhaltenen öligen Verb. und des kryst. Produktes aus dem Oxim des Salpétrigesters des Isonitrosoacetons von R. BEHREND und J. SCHMITZ. Letztere Verbindung deutet auf die Konstitution:



Das von HANTZSCH dargestellte Chlorantiglyoxim, $\begin{array}{cc} \text{Cl}\cdot\text{C} & \text{---} & \text{C}\cdot\text{H} \\ \text{HO}\text{N} & & \text{NOH} \end{array}$, wird übrigens abweichend vom Benzhydroximsäurechlorid unter Abspaltung von HClO zers. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 2193—2201. [18/7.] Zürich. Univ.-Lab.) HEFELMANN.

C. Haussermann und H. Teichmann, *Zur Kenntnis der Diphenole. I.* Vff. stellen das *Di-m-dioxydiphenyl* (nebenstehende Formel), F. 123,5°, auf zwei Wegen dar.



Einmal, vom o-Dianisidin ausgehend, behandeln sie das Diamin mit salpêtriger Säure und A. und entmethylieren den so entstehenden Dimethyläther durch Erhitzen mit HJ , zweitens diazotieren sie

das Di-m-diamidodiphenyl und kochen die Diazoverb. mit W . Beide Produkte sind identisch; ihr Dimethyläther schm. bei 36°, ihr Diacetylderivat bei 82,5°. Dieses Diphenol ist gleichfalls identisch mit dem α -Diphenol von BARTH und SCHREDER (vergl. Ber. 11. 1332). Die letztgenannten Autoren hatten ihr β -Diphenol für die Di-m-Verb. angesprochen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 2107—9. 24/9. [16/7.]) FROMM.

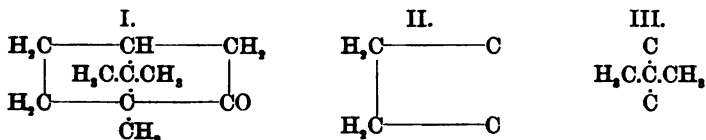
W. Stadel, *Abkömmlinge des Diphenylmethans und Benzophenons.* Vf. schreibt den in nachstehender Tabelle verzeichneten *Dinitrobenzophenonen* u. *Dinitrodiphenylmethanen* die durch die darunter gestellten Zahlen bezeichnete Konstitution zu:

$\text{O}_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NO}_2$				$\text{O}_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NO}_2$			
4	1	4	F. 189° (α)	4	1	4	F. 183° (α)
2	1	2	F. 188° (γ)	4	1	2	F. 118° (δ)
4	1	2	F. 196° (δ)				
3	1	2	F. 126° (ϵ)				
3	1	3	F. 148—49° (β)				
3	1	4	F. 172°				

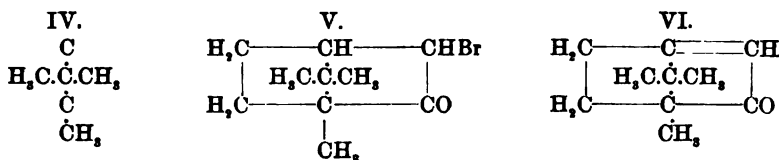
Diese Ortsbestimmungen gründen sich auf folgende Ergebnisse. o-Nitrodiphenylmethan liefert beim Nitrieren das Dinitrodiphenylmethan, o-Nitrobenzophenon liefert

dabei α - u. γ -Dinitrobenzophenon. p-Nitrodiphenylmethan wird durch die Nitrierung in viel α - und weniger δ -Dinitrodiphenylmethan verwandelt; p-Nitrobenzophenon in α - u. δ -Dinitrobenzophenon neben einem neuen *Dinitrobenzophenon*, F. 172°. m-Nitrodiphenylmethan ergibt bei der Nitrierung ein *Dinitrodiphenylmethan*, F. 101–102°, welches sich zum obigen Dinitrobenzophenon, F. 172°, oxydieren läßt. m-Nitrobenzophenon giebt beim Nitrieren drei Dinitroprodukte, FF. 148–149°, 126° und 172°. γ -Dinitrobenzophenon, F. 188°, wird durch Reduktion u. darauffolgende Diazotierung in Xanthon neben einer bei 114° schm. Verb. verwandelt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 2109–11. 24/9. [17/7.] Darmstadt. Chem. Lab. Techn. Hochsch.) FROMM.

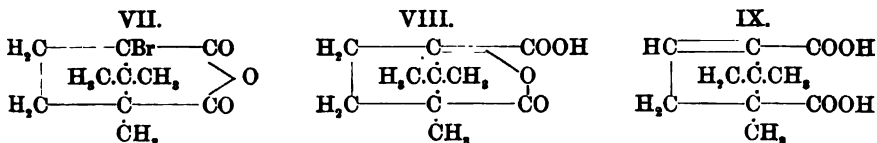
J. Brecht, *Über die Konstitution des Camphers. II.* (Vgl. 94. I. 324 u. 93. II. 967.) Vf. stützt die von ihm aufgestellte Campherformel I. durch genaue Unters. aller Säuren, welche neben Camphersäure und Camphoronsäure, bei der Oxydation des Camphers mit Salpetersäure entstehen. Um die einzelnen Säuren zu trennen, wird das Gemenge derselben esterifiziert u. die Ester in vacuo fraktioniert destilliert. So isoliert Vf. *Oxalsäureester*, *Dimethylmalonsäureester* (die freie Säure schmilzt bei 185°), *Bernsteinsäureester* u. *Trimethylbernsteinsäureester*, welche letzteren beiden



verseift und über ihre Anhydride getrennt werden. Die Formel I. des Camphers enthält nun auf der linken Seite die Atomgruppierung der Bernsteinsäure (II.) und in der Mitte die Kohlenstoffwasserstoffanordnung der Dimethylmalonsäure (III.) und der Trimethylbernsteinsäure (IV.).



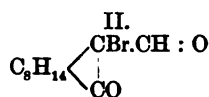
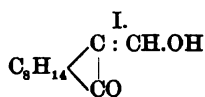
OSSIAN ASCHAN wendet gegen die hier verteidigte Formel ein, daß es nicht gelingt, dem Bromcampher (V.) HBr zu entziehen (Seite 93) und so einen ungesättigten Campher (VI.) zu erhalten. Dieser letztere ist nun von ANGELO ANGELI vor kurzem (Seite 209) aus dem Amidocampher über dessen Diazoverb. thatsächlich dargestellt worden, so daß dieser Einwand hinfällig wird. Auch der Einwand gegen die Formel des Vfs. für die Camphersäure, welchen ASCHAN daraus herleitet, daß das Bromcamphersäureanhydrid beim Kochen mit Chinolin nicht HBr abspaltet, ist hinfällig; denn durch die Unterss. von REYHER (Diss. Leipzig, 1891) ist erwiesen, daß das Bromcamphersäureanhydrid (VII.) beim Kochen mit W. HBr in zwei Richtungen abspaltet, und zwar unter Bildung von *Camphersäure* (VIII.) und *Isocamphersäure* (IX.).



(Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 2092–99. 24/9. [14/7.] Bonn. Chem. Univ.-Inst.) FROMM.
VI. 2.

Ossian Aschan u. J. W. Brühl, Tautomerisation von Oxymethylenverbindungen.

Die Ergebnisse der spektrometrischen Unters. des Oxymethylenecamphers ließen es möglich erscheinen, daß derselbe eine Äthylenbindung enthalte. Die zur Ermittlung des Sättigungszustandes des Oxymethylenecamphers vorgenommene Behandlung mit Brom ergab, daß hierbei sehr zersetzliche Di- und Tetrabromide entstehen, die leicht unter Bildung eines Bromsubstitutionsproduktes des Oxymethylenecamphers zerfallen. Das bei der Einw. von 1 Mol. Brom auf eine Lsg. des Oxymethylenecamphers in Tetrachlorkohlenstoff entstehende Additionsprod. zersetzt sich schon beim Verdampfen der Lsg. über H_2SO_4 unter Entwicklung von HBr und Bildung des bei 44° schm. bromierten Formylcamphers. Derselbe giebt, wie der Formylcampher, die Rkk. eines Aldehyds, unterscheidet sich aber von dem Formylcampher dadurch, daß er keine Farbenreaktion mit Eisenchlorid giebt, ferner durch die Unfähigkeit, sich wieder mit Brom zu vereinigen, und dadurch, daß er schon in der Kälte in alkal. Lsg. ameisensaures Natron abspaltet und in gewöhnlichen Bromcampher übergeht. Es folgt hieraus, daß der bromierte Formylcampher ein Bromsubstitutionsprod. der tautomeren Form des Formylcamphers ist. Letzterer hat die Konstitution I., der



bromierte Formylcampher aber besitzt die Formel II. Derselbe reagiert mit Hydroxylamin und mit Phenylhydrazin. Bei der Einw. von 2 Mol. Brom auf Formylcampher entsteht ein leicht zersetzliches Prod., welches schon in der Kälte Brom u. HBr abspaltet. Das durch Einw. von 1 Mol. Brom auf den Methyläther des Formylcamphers entstehende Additionsprod. $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{Br}_2\text{O}$ läßt sich für einige Zeit isolieren und schm. bei 78° . Es spaltet leicht Brommethyl neben HBr ab und geht in denselben Bromcampheraledehyd über, wie der freie Oxymethylencampher. Analog verhält sich Äthoxymethylencampher. — Es ist möglich, daß auch Oxymethylenessigsäure, Oxymethylenpropionsäure, Oxymethylenphenylessigsäure etc. sich durch Anlagerung von Halogen und Abspaltung von Halogenwasserstoff in die tautomeren Ketoderivate verwandeln lassen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 2398—2404. Heidelb. 8/8.)

BODLÄNDER.

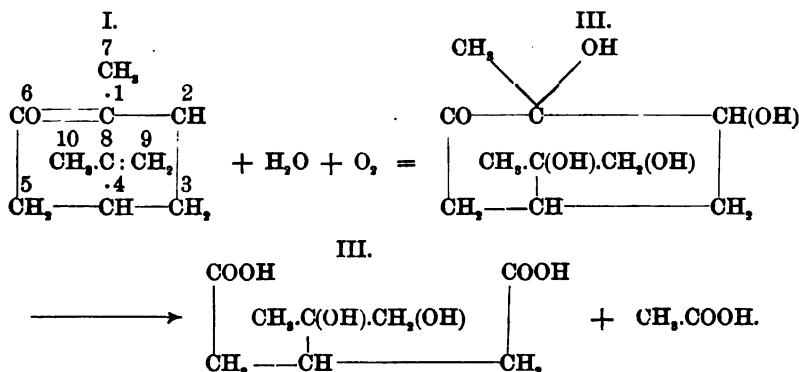
Ossian Aschan, Über eine neue Spaltungsreaktion des Bromcamphersäureanhydrids. Bromcamphersäureanhydrid wird beim Kochen mit W. oder besser mit Soda oder KOH zum Teil in eine ungesättigte Säure verwandelt, welche gegen 230° sd. und dabei in einen indifferenten Körper, F. $48-49^\circ$, mit ausgeprägtem Pfefferminzgeruch übergeht. Bei der Behandlung mit Brom verwandelt sich diese ungesättigte Säure in ein bromiertes Lakton, F. $183-184^\circ$. Auf Grund dieses Verhaltens spricht Vf. diese Säure als die *Lauronolsäure* WORINGER's an. Dieselbe Säure entsteht durch Einw. von Soda auf eine bromierte l-Isocamphersäure, F. 196° , deren Entstehungsbedingungen noch nicht genau bekannt sind. Neben der Lauronolsäure entsteht bei der Einw. von Soda auf Bromcamphersäureanhydrid Camphersäure. Durch Vergleich mit dem Verhalten der β -bromierten Säuren FITTIG's kommt Vf. zu der Annahme, daß sich das Bromatom im Bromcamphersäureanhydrid in β -Stellung zum einen, in γ -Stellung zum anderen Carboxyl befinde. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 2112—16. 24/9. [23/7.])

FROMM.

L. Albiano, Über die Oxydation der Camphersäure. Bei der Oxydation von 1 kg Camphersäure mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lsg. erhält Vf. 180 g des wasserfreien Calciumsalzes der Säure $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_8$, welche er früher beschrieben hat, und 450 g unveränderte Camphersäure. Aus der durch Extraktion mit Ä. gewonnenen Säuremasse werden durch Dampf die flüchtigen Säuren entfernt, dann die wss. Lsg.

NaOH genau neutralisiert, darauf durch wenig Chlorcalciumlg. die Oxalsäure entfernt u. das Filtrat mit überschüss. Chlorcalciumlg. gekocht. Hierbei fällt das oben erwähnte Calciumsalz $C_8H_{10}O_5Ca \cdot 2H_2O$ aus. Die daraus gewonnene Säure $C_8H_{11}O_5$ liefert einen Dimethyläther, $C_8H_{10}O(CO_2CH_3)_2$, unl. in W., l. in A. und Ä., K_{20} 164—165°, D_{15}^{25} 1,145. Der Dimethyläther enthält noch ein Hydroxyl, was durch die Darst. eines Benzoylderivates, K_{20} 200°, und eines Acetylderivates, K_{22} 165—166°, erwiesen wird. Bei der Reduktion mit HJ (K. 127°) werden aus der Säure $C_8H_{11}O_5$ zwei Säuren gewonnen, welche durch die L. ihrer Calciumsalze getrennt werden. Die eine derselben, $C_8H_{14}O_4$, F. 88—89°, all. in W. und Essigäther, wl. in Bzl., fast unl. in CS_2 und PAe., liefert ein in sd. W. unl. Calciumsalz, welches mit $2\frac{1}{2}H_2O$ kristallisiert; ihre Zus. ist die einer Dimethyladipinsäure, sie ist aber nicht identisch mit der α - α -Dimethyladipinsäure von N. ZELINSKI (92. I. 281) u. J. KIRZING (S. 232). Die andere Säure $C_8H_{11}O_4$, F. 163—164°, wl. in W., l. in A. und Ä., wl. in Bzl. und PAe., findet sich als Calciumsalz in den Mutterlaugen des Calciumsalzes der Säure $C_8H_{14}O_4$. Die Säure $C_8H_{11}O_4$ ist nicht identisch mit der cis-Hexahydroisophthalsäure von PERKIN und wird durch Kaliumpermanganat in alkal. Lsg. zum Teil in Oxalsäure, zum Teil in die Säure $C_8H_{11}O_5$, aus welcher sie entstanden ist, verwandelt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 2133—37. 24/9. [25/7.] Rom. Istituto di chimica farmaceutica nella Ra. Università.) FROMM.

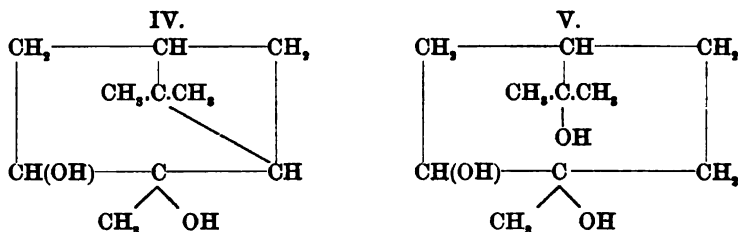
Georg Wagner, Die Oxydation cyklischer Verbindungen. Am Schlusse seiner letzten Abhandlung (S. 287) wies Vf. darauf hin, daß die neue Dipentenformel mit den meisten bekannten Thatsachen im Einklange steht, daß sie aber keine einfache Erklärung für den Übergang in Carvoxim gestattet. Dieser Übergang ist indes auch leicht erklärlich, da BEST kürzlich (S. 25) gezeigt hat, daß Carvol mit K-Permanganat eine Oxyterpenylsäure liefert, die in ein Dilakton übergehen kann. Die Bildung einer solchen Säure aus Carvol erscheint nur dann als regelrecht verlaufender Prozeß, wenn man dem Carvol die dem Dipenten entsprechende Struktur I. giebt, u. ein der Formel II. entsprechendes Zwischenprodukt zwischen Carvol und Oxyterpenylsäure III. annimmt:



Man sieht daraus zugleich, daß die Oxydiaterpensäure nicht die von BEST vorgeschlagene Formel einer α - γ -, sondern einer γ - δ -Dioxyisopropylglutarsäure hat. Einen weiteren Beweis für die Richtigkeit der neuen Carvolformel findet Vf. auch in den Resultaten, die WALLACH bei der Oxydation des aus Carvol durch Reduktion entstehenden Dihydrocarveols erlangt hat.

Nachdem Vf. so gezeigt hat, daß die neue Dipentenformel mit allen gut bekannten Thatsachen übereinstimmt, geht er zu den Resultaten über, die MARIUZA bei der Unters. der Oxydationsprodd. des französischen Terpentins (K. 157—159°)

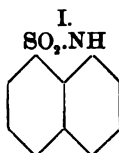
erlangt hat. Die Produkte lassen sich durch fraktionierte Destillation wesentlich in zwei zerlegen. Eine Fraktion, die unter 14 mm bei 122–124°, und eine zweite Fraktion, die unter demselben Drucke bei 145–147° siedet. Die höher sd. Fraktion besteht aus *Pinenglykol*, $C_{10}H_{18}O_2$, das sich sehr leicht dehydratisieren läßt, wenn man es in W. gelöst mit einigen Tropfen HCl zum Sieden erhitzt. Bei diesem Prozesse entstehen drei Prodd., nämlich *Pinol*, eine mit Hydroxylamin reagierende Substanz, die noch nicht näher untersucht wurde, und eine Verb., die dieselbe Zus. hatte, wie das Pinenglykol. Die Verb. krystallisiert und schmilzt bei 191–191,5°. Die Entstehung dieser drei Verb. aus Pinenglykol ist leicht zu erklären, dem Glykol kommt nämlich nach der neuen Pinenformel die Struktur IV. zu, und es ist zu erwarten, daß dieses Glykol als Derivat des Pinen, in welchem die dem Pinen eigene Struktur (der Tetramethylenring) noch erhalten ist, unter dem Einfluß der Säure leicht 1 Mol. W. addieren und in Trioxihexahydrocymol (V.) übergehen kann.



Dieses Glycerin ist ein sekundär hydroxyliertes Terpin und kann wahrscheinlich bald das eine tertiäre Hydroxyl, bald das andere unter Bildung von Äthylenbindungen als W. abspalten. Hierdurch müssen drei ungesättigte Glykole entstehen: 1. Sobrerol, wenn die Bindung Δ^1 entsteht, und 2. zwei α -Glykole, wenn die Bindung $\Delta^{(8)}$ oder $\Delta^{(9)}$ gebildet wird. Bei weiterer Abspaltung von W. wird Sobrerol in Pinol übergehen, während die beiden α -Glykole die zugehörigen Ketone liefern können. Die Verb. vom F. 191–191,5° stellt wahrscheinlich eins dieser α -Glykole, die oximbildende eins der Ketone dar.

Die niederer sd. Fraktion (122–124°) hat die Formel eines Ketoalkohols, reagiert nicht mit Carbanil, dagegen mit Hydroxylamin und ist wahrscheinlich ein Gemenge. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 2270–76. 24/9. Warschau.) SACHSE.

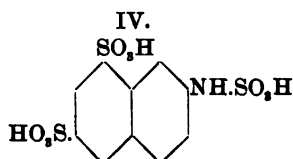
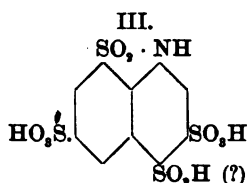
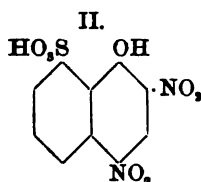
O. Dressel und R. Kothe, *Über Sulfurierungen in der Naphtalinreihe*. (Zweite Abhandlung, vgl. S. 41). 1. *Über Naphtsultamsulfosäuren*. Naphtsultone wurden von ERDMANN die Anhydride der 1-Naphtol-8-sulfosäure genannt. Analog benennen Vff. das Anhydrid der 1-Naphtyl-amin-8-sulfosäure (I.) *Naphtsultam*; die Grundsub-



stanz selbst ist noch nicht bekannt, wohl aber deren Sulfosäuren. Die Anhydridbildung zwischen Amid- und Sulfogruppe findet immer statt, wenn Naphtylaminsulfosäuren, die diese zwei Gruppen in peri-Stellung enthalten, mit rauch. H_2SO_4 behandelt werden. In o-Stellung findet die Anhydridbildung nicht statt. Die Sultame haben die charakteristischen

Eigenschaften der Amidosulfosäuren eingebüßt, die Amidogruppe ist in ihnen durch die üblichen Rkk. nicht mehr nachzuweisen, ihre alkal. Legg. sind charakteristisch gelb gefärbt. Durch Behandlung von saurem Natriumsalz der 1-Naphtylamin-4,8-disulfosäure mit 5–6 Teilen rauch. 25%ig. H_2SO_4 auf dem Wasserbade entsteht *1,8-Naphtsultam-2,4-disulfosäure*, deren neutrales Natriumsalz all. in W., wl. in A. ist, den Legg. eine grüne Fluoreszenz erteilt und durch Behandlung der konz. Legg. mit HCl in ein saures Salz übergeht. Durch Erhitzen mit 20%ig. HCl auf 140 bis

150° entsteht aus dem Sultam die 1-Naphtylamin-8-sulfosäure, durch Schmelzen mit Alkali bei 180—190° die 1-Amido-8-naphtol-2,4-disulfosäure, deren saures Natriumsalz mit H_2O krystallisiert, durch Schmelzen bei höherer Temperatur die 1,8-Dioxy-naphtalin-2,4-disulfosäure, deren basisches Trinatriumsalz mit $4H_2O$ krystallisiert. Erhitzt man diese Dioxysäure mit 20%ig. H_2SO_4 auf 160°, so entsteht glatt 1,8-Dioxy-naphtalin, wodurch die obige Amidonaphtoldisulfosäure als ein Abkömmling des 1,8-Amidonaphtols charakterisiert ist. Um die Stellung der zwei Sulfongruppen in dieser Amidonaphtoldisulfosäure nachzuweisen, verfahren Vff. wie folgt. Die 1-Naphtol-4,8-disulfosäure geht beim weiteren Sulfieren in eine α -Naphtoltrisulfosäure über, welche beim Schmelzen mit Natron die obige Dioxy-naphtalindisulfosäure liefert. Daß nun dieser α -Naphtoltrisulfosäure die Konstitution einer 1-Naphtol-2,4,8-trisulfosäure zukommt, geht aus ihrem Verhalten gegen Salpeterschwefelsäure bei 20° hervor, durch welche glatt zwei Sulfogruppen durch Nitrogruppen ersetzt werden unter Bildung von Brillantgelb, welchem die Konstitution II. zukommt. — Um den Beweis dafür, daß die Anhydridbildung in peri-Stellung stattfindet, zu einem zwingenden zu machen, sulfieren Vff. die 1-Naphtylamin-3,6,8-trisulfosäure und erhalten dabei eine 1,8-Naphtsultamtrisulfosäure, deren Trinatriumsalz mit $4H_2O$ krystallisiert und sich in Alkalien mit gelber Farbe löst. Die Stellung der neugetretenen Sulfogruppe ist nicht sicher bestimmt, Vff. nehmen an, daß sie in 4-Stellung eingetreten ist, so daß die Konstitution der Formel III. entsprechen würde. Beim Erhitzen dieser Trisulfosäure mit KOH auf 130° entsteht unter Abspaltung der neu-eingetretenen Sulfogruppe 1,8-Amidonaphtol-3,6-disulfosäure (s. u.), beim Kochen mit 10%ig. HCl wird gleichfalls die neue Sulfogruppe eliminiert, und es entsteht 1,8-Naphtsultam-3,6-disulfosäure, deren neutrales Natriumsalz in tiefgelben Platten mit $4H_2O$ krystallisiert. Durch Kochen mit 20% HCl verwandelt sich dieses Sultam unter Aufspaltung des Sultamringes glatt in das Ausgangsmaterial zurück, durch Schmelzen mit Natron entsteht dieselbe 1,8-Amidonaphtol-3,6-disulfosäure wie durch Natronschmelze der 1-Naphtylamin-3,6,8-trisulfosäure selbst.

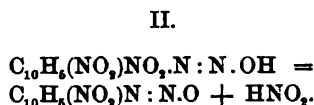
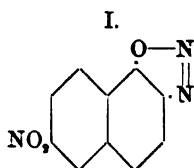


2. Über die Sulfierung der 2-Naphtylamin-6,8-disulfosäure. Auch bei der Sulfierung dieser Disulfosäure entsteht bei 80—90° eine Säure, deren Salze gelb gefärbt sind, dieselbe ist indessen kein Sultam, obwohl eine innere Anhydridbildung stattgefunden hat, vielmehr 2-Naphtylsulfaminsäure-6,8-disulfosäure (IV.), deren neutrales Bariumsalz orangegelb gefärbt ist und $10H_2O$ enthält, deren orangerotes Kaliumsalz mit H_2O krystallisiert. Durch Ansäuern oder Erhitzen des Kaliumsalzes verwandelt sich diese Sulfaminsäure in das Ausgangsmaterial zurück, durch Erhitzen mit rauch. H_2SO_4 auf 120—130° wandert die Sulfogruppe der Sulfaminsäure von der Amidogruppe in den Kern und es entsteht 2-Naphtylamin-3,6,8-trisulfosäure, deren Dikaliumsalz mit $1\frac{1}{2}H_2O$ krystallisiert, und welche über die Hydrazintrisulfosäure in das Naphtalin-1,3,6-trisulfochlorid, F. 194°, verwandelt werden kann. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 2137—54. 24/9. [19/7.] Elberfeld. Allgem. Lab. der Farbenfabriken vorm. FR. BAYER & Co.).

FROMM.

F. Gaess und A. Ammelburg, Das Verhalten einiger Nitro- β -diazonaphtaline. Wie GAESS früher (91. I. 410) angegeben hat, wird bei dem Kochen des α_1 - β -Dinitro- β -diazonaphtalins mit A. das zu erwartende α_1 - β -Dinitronaphtalin stets nur in

geringer Ausbeute erhalten, während das isomere α_1 - α_4 -Dinitro- β_1 -diazonaphtalin bei gleicher Behandlung eine befriedigende Ausbeute an α_1 - α_4 -Dinitronaphtalin liefert. Vf. haben nun das Verhalten des α_1 - β_1 -Dinitro- β_1 -diazonaphtalins genauer untersucht. Hierbei zeigte sich namentlich, daß die Anwesenheit von A. bei der Entstehung der neuen Verbindung unwesentlich ist, und die Vf. versuchten daher die Darst. durch direktes Eingießen der Leg. des Dinitrodiazonaphtalins in W., wobei eine recht befriedigende Ausbeute erhalten wurde. Der neue Körper bildet goldgelbe, glänzende Blättchen oder Nadeln, die bei 145° explodieren. Die Zus. stimmt auf die Formel $C_{10}H_8N_2O_4$. Diese Zus., sowie die anderen Eigenschaften der Verb. veranlassen die Vf., dieselbe als ein dem BAMBERGER'schen Naphtalin-2-1-diazooxyd entsprechend zusammengesetztes β - β_1 - α_1 -Nitronaphtalindiazooxyd anzusehen, dessen Konstitution durch die Formel I. wiedergegeben wird. Bei der Entstehung eines solchen Körpers mußte das Dinitrodiazonaphtalin salpetrige Säure (II.) abgespalten:



Auch die Diazoverb. des α_1 - α_4 - β_1 -Dinitronaphtalins verhält sich ähnlich, nur geht die Umwandlung in das entsprechende Diazooxyd langsamer vor sich. Das α_4 -Nitro- β_1 - α_1 -naphtalindiazooxyd bildet hellorange gefärbte Prismen, die bei 155 bis 156° explodieren. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 2211—15. Freiburg i. B. 24/9. [23/7°].)

SACHSE.

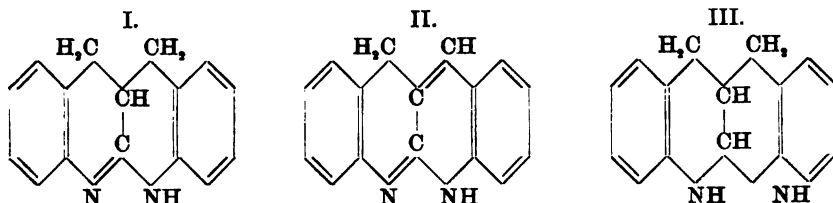
Arnold Reissert, Hydrierte Naphtinoline. Nachdem es dem Vf. gelungen war, ein Wasserstoffanlagerungsprodukt des bisher noch nicht dargestellten Naphtyridins, das Oktohydronaphtyridin (vgl. 94. I. 1001) darzustellen, stellte er sich die Aufgabe, die Synthese des analog konstituierten Naphtinolins durchzuführen. Hierzu bot sich der folgende Weg, welcher allerdings zunächst nicht zu dem Naphtinolin selbst, sondern zu dessen Tetrahydroderivat führen mußte. Wenn man o-Nitrobenzylchlorid auf Na-Malonsäureester einwirken läßt, entsteht nach LELLMANN und SCHLEICH (87. 483) Di-(o-nitrobenzyl)-malonsäureester. Bei der Verseifung dieses Esters mit konz. HCl entsteht nicht die dem Ester entsprechende Dinitrobenzylmalonsäure, sondern die Di-(o-nitrobenzyl)-jessigsäure, $(NO_2.C_6H_4.CH_2)_2.CH.CO_2H$. Behandelt man diese Säure mit Reduktionsmitteln, so erhält man nicht die Diamidobenzylessigsäure, sondern direkt ein um 2 Mol. H_2O ärmeres Prod., das Tetrahydronaphtinolin, $C_{10}H_{14}N_2$, von dem dann verschiedene Derivate dargestellt wurden. Über diese Verbb. macht Vf. folgende nähere Angaben.

Di-(o-Nitrobenzyl)-jessigsäure bildet schwach glänzende, fast weiße Nadelchen. deren F. bei 149° liegt. Da das vom Vf. zur Darst. dieser Säure benutzte o-Nitrobenzylchlorid etwas p-Nitrobenzylchlorid enthielt, so entstand gleichzeitig mit der Di-o-nitrosäure auch etwas o-p'-Dinitrobenzylessigsäure, die bei 131° schm. Um diese Säure sicher als o-p'-Dinitrosäure identifizieren zu können, stellte Vf. auch die Di-(p-nitrobenzyl)jessigsäure dar, die schon von LELLMANN und SCHLEICH (87. 483) erhalten wurde. Beide Säuren sind bestimmt von einander verschieden.

Durch Reduktion der Di-(o-nitrobenzyl)-jessigsäure erhält man das Δ^N -Tetrahydro- α -naphtinolin, $C_{10}H_{14}N_2$ (I.). Dasselbe krystallisiert in silberglänzenden Blättchen, die bei 211—212° schm. und wenige Grade sich darüber zers. Die Salze sind verhältnismäßig schwer in W. l. Behandelt man die Base in methylalkohol. Leg. bei 100° mit Jodmethyl, so entsteht $\Delta^{NN'}$ -Methyltetrahydro- α -naphtinolin. Die

neue Base bildet stark glänzende, fast weiße Blättchen, die bei 114° schm. Behandelt man die Base mit Essigsäureanhydrid, so bildet sich *Δ^{N,N'}-Acetyltetrahydro-α-naphtholin*, C₁₆H₁₁N₂.COCH₃. Mit Brom entsteht *Dibromtetrahydro-naphtholin*, C₁₆H₁₁Br₂N₂.

Die Oxydation des Tetrahydro-naphtholins führt zu dem um nur zwei H-Atome ärmeren *Δ^{N,N'}-Dihydro-α-naphtholin* (II.). Dasselbe bildet stark glänzende, fast weiße Blättchen, die bei 201° schmelzen. Die Legg. der Base sowohl als auch ihrer



Salze zeigen starke grüne Fluoreszenz. Durch geeignete Einw. von Essigsäureanhydrid erhält man das *Δ^{N,N'}-Acetyldihydro-α-naphtholin*, C₁₆H₁₁N₂.COCH₃. Durch Reduktion des Tetrahydro-naphtholins entsteht *Hexahydro-α-naphtholin* (III.) in schneeweißen, glänzenden Nadeln, die bei 128° schm. Die freie Base sowohl als ihre Salze sind leicht oxydable, ziemlich zersetzliche Körper. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 2244—60. 24/9.)

SACHSSE.

E. Schunck und L. Marchlewski, Zur Kenntnis des Anthrachinonoxims. Das Anthrachinonoxim entsteht beim Erhitzen von Anthrachinon in alkohol. Lsg. mit Hydroxylaminchlorhydrat auf 180°, es l. sich in Alkalien mit rotbrauner, in konz. H₂SO₄ mit hellgelber Farbe und widersteht dem BECKMANN'schen Gemisch, sowie heißer H₂SO₄ sehr gut; es schm. bei raschem Erhitzen bei 224°. Ein Acetylderivat darzustellen, gelang nicht, dagegen entstehen Methyl-, Äthyl- und Benzyläther sehr leicht durch Einw. der betreffenden Alkyljodide auf die Natriumverb. des Oxims in alkoh. Lsg. beim Erwärmen auf dem Wasserbade. Diese Äther sind sämtlich Sauer-

stoffäther der Formel C₆H₄ $\begin{matrix} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} : \text{N} \cdot \text{OR} \end{matrix}$ da sie in äther. Lsg. mit gasförmigem HCl

kein Chlorhydrat liefern, dagegen mit HJ gekocht Jodalkyle entwickeln. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 2125—26. 24/9. [14/7.] Kersal. Manchester.)

FROMM.

O. Hinsberg und F. König, Über einige hydrierte Chinoxaline. Als Ausgangsmaterial diente Diphenylchinoxalin, farblose Nadeln, F. 124° (OTTO FISCHER 126°). *Dihydrophenylchinoxalin*, C₂₀H₁₆N₂, dunkelgelbe Säulen, F. 146°; identisch mit der von O. FISCHER aus o-Phenylendiamin u. Benzoin dargestellten Dihydroverb. SnCl₄-Doppelsalz: C₂₀H₁₆N₂.HCl.SnCl₄, blauschwarze, glänzende Blättchen. Nitrosoderivat, bereits von O. FISCHER dargestellt. — Tetrahydrochinoxaline entstehen, wahrscheinlich in zwei Raumisomeren, die der Malein- und Fumarsäure oder der Trans- und Cis-Hexahydrophthalsäure entsprechen, durch Reduktion des Diphenylchinoxalins mit Na und A. — *α-Tetrahydrodiphenylchinoxalin*, C₆H₄(NH.CH.C₆H₅)₂, farblose Blättchen, F. 105—106°; ll. in A., Ä. und Bzl. Chlorhydrat: Nadelchen, F. 225°. — Diacetylverb.: farblose Nadelchen, F. 170°. — *β-Tetrahydrodiphenylchinoxalin*, C₆H₄(NH.CH.C₆H₅)₂, Nadelchen, F. 142,5°; weit weniger l. in A. Die alkoh. Lsg. giebt mit AgNO₃ unter Ag-Abscheidung Rotfärbung, die α-Verb. dagegen Grünfärbung. Chlorhydrat: F. 228°. Diacetylverb.: farblose Prismen, F. 192,5°. Alle Verss., die α-Verb. in die β-Verb. zu verwandeln, schlugen fehl; wie bei allen hydrierten Ringen liegen also nur zwei optisch inaktive Formen vor, die nach BAEYER als cis- u. trans-Form zu bezeichnen sind. — *Chinoxalindicarbonsäure*, C₆H₄(N : C.COOH)₂ + 2H₂O,

farblose Prismen, F. ca. 190° (unter Zers.). Durch Reduktion mit HJ entsteht keine Dihydrochinoxalindicarbonsäure, sondern wahrscheinlich eine chinhydronähnliche Verb. $C_{10}H_8N_2O_4$, eine starke Säure. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 2181—87. [16/7.] Genf. Univ.-Lab.)

HEFELMANN.

F. Damerow, *Synthese des 3-Äthylisochinolins*. Durch Einw. von Essigsäureanhydrid auf o-Cyanbenzylcyanid erhielten GABRIEL und POSNER (94. I. 902) ψ -Diacetylcyanbenzylcyanid, woraus durch mehrfache Umbildungen schliesslich 3-Methylisochinolin bereitet wurde. Auf Veranlassung GABRIEL's hat Vf. die Synthese des nächst höheren Homologen des 3-Äthylisochinolins aus Propionsäureanhydrid und o-Cyanbenzylcyanid ausgeführt. Das nächste Produkt der Einwirkung ist das dem oben erwähnten ψ -Acetylderivate entsprechende ψ -Dipropionyl-o-cyanbenzylcyanid, $C_{15}H_{14}N_2O_5$. Dasselbe bildet seidenglänzende Nadeln, die bei 135,5° schm. Daneben entsteht noch ein zweites Produkt, das später noch genauer erwähnt werden wird. Durch Einw. von Alkali auf die Verb. $C_{15}H_{14}N_2O_5$ erhält man 3,4-Äthylcyanisocarbostyryl, $C_{11}H_{10}N_2O$, das sich glatt methylieren lässt.

Das Äthylcyanisocarbostyryl lässt sich durch Abspaltung der Cyangruppe bei Einw. von Schwefelsäure in 3-Äthylisocarbostyryl, $C_{11}H_{11}NO$, überführen. Auch aus dem 2,3,4-Methyläthylcyanisocarbostyryl kann man die Cyangruppe mit Schwefelsäure leicht abspalten, wodurch das 2,3-Methyläthylisocarbostyryl, $C_{11}H_{11}NO$, entsteht. Mit Phosphoroxchlorid erhält man aus dem Äthylisocarbostyryl das 1,3-Chloräthylisochinolin, $C_{11}H_{10}NCl$, von dem mehrere Salze dargestellt wurden, die sich sämtlich beim Kochen mit W. in ihre Komponenten zersetzen.

Zur Darst. des 3-Äthylisochinolins kann man entweder 1,3-Chloräthylisochinolin oder 3-Äthylisocarbostyryl reduzieren. Das 3-Äthylisochinolin, $C_{11}H_{11}N$, bildet eine farblose Fl., die bei 255—256° sd. und scharfen Chinolingeruch besitzt. Von Derivaten des 3-Äthylisochinolins stellte Vf. dar: 1,3-Methoxyäthylisochinolin, $C_{11}H_{13}NO$, 1,3-Äthoxyäthylisochinolin und 1,3-Phenoxyäthylisochinolin, von dem dann weiterhin noch das Derivat 1-Bromphenoxy-3-äthylisochinolin erhalten wurde.

Das oben erwähnte Nebenprod. bei der Darst. des Dipropionylcyanbenzylcyanids besteht aus einem dimolekularen Cyanbenzylcyanid, $(C_6H_5N_2)_2$. Auch bei der Einw. von Alkali auf die Verb. $C_{15}H_{14}N_2O_5$ erhält man neben dem Hauptprod. (3,4-Äthylcyanisocarbostyryl) noch eine zweite Substanz, $C_{14}H_{11}N_2O$, die eine Äthoxylgruppe enthält. Vf. hält dieselbe für o.α-Dicyan-β-äthoxybutenylbenzol. Die analoge Verb., das o.α-Dicyan-β-methoxybutenylbenzol, $C_{14}H_{11}N_2O$, liess sich synthetisch durch Einwirkung von Na-Methylalkoholat auf Dipropionylcyanbenzylcyanid gewinnen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 2232—43. 24/9.)

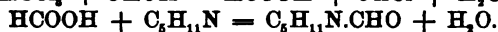
SACHSSE.

Felix B. Ahrens, *Über die Einwirkung von Piperidin auf Acetessigester*. Durch Vermischen von Piperidin mit Acetessigester tritt eine Rk. ein, welche durch mehrstündiges Kochen oder besser durch Erhitzen auf 200° beendet wird. Aus dem Reaktionsprod. wird eine Base K_{25-40} . 135—137°, K. 224°, gewonnen, welche, über ihr Chlorhydrat gereinigt, sich als Acetpiperidin erweist. Das Acetpiperidin wird von heissen, konz. Säuren und Alkalien zerlegt, sein Chlorhydrat, F. 95°, verliert bei 200° Essigsäure und hinterlässt Piperidinchlorhydrat. Das Bromhydrat des Acetpiperidins schm. bei 131—133°, das Jodhydrat bildet zerfiessliche Nadeln, das Platinchloriddoppelsalz $(C_6H_{10}N.C_2H_5O.HCl)_2PtCl_4$ schm. bei 107—108°, das Goldchloriddoppelsalz bei 67—68°, das Quecksilberdoppelsalz $C_6H_{10}N.C_2H_5O.HCl + 3HgCl_2$, bildet ziemlich lösliche Krystalle. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 2088—89. 24/9. [16/7.] Breslau Chem. Institut.)

FROMM.

Felix B. Ahrens, *Über die Einwirkung von Chloroform und Ätzkali auf Piperidin*. 25 g Piperidin, 36 g Chlf. werden allmählich mit 48 g gepulvertem KOH ver-

setzt, die eintretende Rk. wird durch Erwärmen auf dem Wasserbade beendet, alsdann wird filtriert u. destilliert. Den Reaktionsverlauf erklären die Gleichungen:



Demnach entsteht also *Formylpiperidin*, K. 220—221°, sl. in W., dessen Chlorhydrat zerfielsliche Nadeln bildet, dessen Bromhydrat bei 103—105° schmilzt. Aus konz. Legg. des Chlorhydrats fällt durch Platinchlorid die Verb. $(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}.\text{HCl})_2 + \text{PtCl}_4$, F. 169—170°, durch Verdunsten verd. Leg. erhält man das normale Chloroplatinat $(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}.\text{HCl})_2\text{PtCl}_4 + \text{H}_2\text{O}$. Das Gold doppelsalz ist krystallinisch, mit Sublimatleg. liefert die Base Nadeln, F. 147—149°, durch konz. HCl wird sie zers. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 2090—91. 24/9. [16/7.] Breslau. Chem. Inst.) FROMM.

Gärungschemie und Bakteriologie.

J. Effront, *Einwirkung der Antiseptica auf die Fermente. Einwirkung der Mineralstoffe und der Diastasen auf die Zellen*. Nach dem heutigen Stande der Forschung empfiehlt es sich, die Antiseptica in folgende zwei Klassen zu ordnen: 1. Antiseptica, welche auf die Zelle selbst einwirken, sei es, indem sie sich mit den Elementen derselben verbinden, oder indem sie das Protoplasma koagulieren. — 2. Antiseptica, welche direkt auf die Nährstoffe oder auf die von den Fermenten bereits gebildeten Stoffe einwirken. Diese Einteilung ist nicht absolut zutreffend, da ein und derselbe Körper unter verschiedenen Bedingungen verschieden wirken kann, entweder auf die Zellenelemente oder deren Nährstoffe. Auch die jeweilige Art der Bakterien spielt hier eine Rolle. 1. Mineralische Ernährung der Zellen. Für die Ernährung der Zellen kommen hauptsächlich in Betracht: P_2O_5 , CaO, K_2O und Na_2O . Alle anderen Elemente spielen eine sekundäre, obgleich auch sehr wichtige Rolle. Nur zum Teil werden die Mineralstoffe im Knochengerüst aufgespeichert, zum anderen Teile sind sie bestimmt, im Organismus frei werdende Mineralsäuren abzusättigen, Verbb. mit organischen Säuren einzugehen und endlich den Stoffwechsel im allgemeinen zu regeln. Besondere Rollen kommen einzelnen Elementen, wie dem Eisen, dem Phosphor und dem Schwefel zu, die sich mit komplexen organischen Verbb. vereinigen, so das Eisen mit dem Nuclein, Phosphor mit den Fetten, Schwefel mit den Eiweißkörpern. Weiterhin kommt auch noch eine katalytische Wirkung vieler Mineralstoffe in Betracht, wie Vf. an einer Reihe von Beispielen zeigt. Die Wirkung der Mineralstoffe auf die Ernährung der Zellen kann geradezu mit der Wirkung der Diastasen verglichen werden, welche ebenfalls tiefgreifende Veränderungen bewirken, ohne selbst neue Verbb. einzugehen. Diese Veränderungen stehen in gar keinem Verhältnis zu der angewandten Menge der Mineralstoffe oder Diastasen. Bisher kennt man die Zwischenprodukte, Organometallverbb., noch nicht, welche die Umwandlung z. B. von viel unl. Stärke in Zucker durch wenig Diastase bewirken. Die Diastasen ihrerseits verdanken ihre Entstehung der Einw. bestimmter Mikroorganismen auf Kohlehydrate, Eiweißkörper etc. — Je nachdem die Diastasen auf diesen oder jenen Stoff wirken, kann man dieselben in fünf große Klassen ordnen. 1. Die erste Klasse umfaßt die Diastasen, deren Wirkung auf die Kohlehydrate (Cellulose, Stärke, Zucker) beschränkt ist. Zu ihr gehören: Amylase, Invertin, Glykase, Trehalase etc. — 2. Die zweite Klasse begreift die auf Glykoside wirkenden Diastasen in sich: Emulsin oder Synaptase, Erythrozym etc. — 3. Die dritte Klasse der Diastasen zersetzt die Fette; zu ihr gehört das beim Keimen des Korns entstehende Ferment. — 4. Die Diastasen der vierten Klasse zeichnen sich dadurch aus, daß eines der Prodd., welche durch deren Einw. entstehen, ein Amin ist. — 5. Zu

der fünften Klasse der Diastasen gehören die auf Eiweißkörper wirkenden Fermente: Kasease, Pepsin, Papain etc. — Von besonderer Bedeutung ist es, daß ähnliche oder gleiche Spaltungen wie durch Fermente auch durch geringe Mengen von Mineralstoffen bewirkt werden können. Im Organismus wirken beide Faktoren zusammen, und häufig einander ergänzend: während die Mineralstoffe komplexe Verbb. aufbauen, bauen Fermente diese wieder ab, um assimilierbare Nährstoffe zu bilden. Es ist wahrscheinlich, daß die Diastasen selbst erst auf Organometallverbb., z. B. von Stärke, wirken und nicht auf Stärke selbst. Der Mechanismus der chemischen Arbeit der Diastasen zeigt große Ähnlichkeit mit dem der Bakterien. Die Gärung des Zuckers wird von einer Hydratation begleitet, welche nicht durch die Hefezellen selbst erzeugt wird, sondern durch das Invertin, welches diese ausscheiden, also durch eine Diastase. Substanzen, welche ungünstig auf Diastasen einwirken, zeigen daher antiseptische, gärungswidrige Eigenschaften. (Forts. folgt.) (Mon. scient. [4.] 8. 561 bis 571. Août Brüssel.) HEFELMANN.

E. Onimus, *Ein dialytischer Versuch mit Hefezellen*. Vf. brachte auf die eine Seite einer Membran aus Pergamentpapier Hefe mit reinem W., auf die andere Seite Zuckerwasser. Nach 15–20 Minuten war der Rohrzucker invertiert. Der Versuch beweist, daß die Hefe eine dialysierbare Substanz sezerniert, welche die Inversion bewirkt. (C. r. 119. 479–80. [3/9.*].) SACHSE.

Claudio Fermi und Leone Pernossi, *Über die Enzyme. Vergleichende Studie*. Vf. stellen ihre bereits früher kurz mitgeteilten Unterss. (93. I. 103; 94. I. 965) im Zusammenhang und ausführlich zusammen. Dieselben beziehen sich 1. auf die Wirkung der Wärme auf die Enzyme im trockenen Zustande und in Chlf., Äther, Amylalkohol, Benzol. — 2. Wirkung des Sonnenlichtes auf die Enzyme, wie 1. — 3. Wirkung einiger Gase. — 4. Wirkung verschiedener chemischer Substanzen. — 5. Verhalten gegen Porzellanfilter. — 6. Gegen die Tierrmembranen. — 7. Wechselwirkung der proteolytischen Enzyme auf einander. — 8. Schicksal der Enzyme im Organismus. — 9. Giftigkeit der Enzyme.

Zu den früheren Mitteilungen ist noch ergänzend zu referieren, daß sich das Pepsin 1. und das Fibrin peptonisiert in Ggw. von Ameisensäure, Äpfelsäure, Milchsäure, Oxalsäure, Weinsäure, Essigsäure und auch, obwohl etwas schwieriger, in Ggw. von Propionsäure. Mit Buttersäure, Baldriansäure, Magensäure und Borsäure hingegen bleibt es völlig unwirksam. (Z. Hyg. 18. 83–127. Hyg. Inst. Rom.) PROSK.

Cruz Gonçalves, *Ein neuer Apparat zur Entnahme von Wasserproben aus verschiedener Tiefe behufs bakteriologischer Untersuchung*. Eine Glasflasche mit Glasstößel wird auf einer 2 kg schweren Metallplatte durch einen um ihren Hals gelegten Ring gehalten, indem dieser mittels Schrauben, ähnlich wie die Ringe eines Retortenhalters, an zwei senkrecht auf der Fußplatte befestigten Metallsäulen in beliebiger Höhe fixiert werden kann. An den beiden Seiten wird in ähnlicher Weise eine Querstange in einer solchen Entfernung über der Flasche befestigt, daß sie nur ein Lüften, aber nicht eine vollkommene Entfernung des Glasstößels aus derselben gestattet. An dem Stößel ist ein Draht angebracht, welcher durch ein in der Querstange befindliches Loch aufwärts verläuft. Ein zweiter Draht trägt den ganzen Apparat an einem oberen Schlußstücke, welches die beiden seitlichen Metallstäbe oben vereinigt. Wird der vorher durch Dampf sterilisierte Apparat an dem letztbezeichneten Drahte in das Wasser versenkt, so kann, sobald die gewünschte Tiefe erreicht ist, der Glasstößel durch Zug an dem erstgenannten Drahte so weit gehoben werden, daß das W. in die Flasche eindringt. Läßt man den Draht los, so sinkt der Stößel durch sein Eigengewicht zurück und verschließt die Flasche. (Lenzinger et Filtros 1893. Rio de Janeiro; Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. 16. 257.) PROSK.

William Hessert, *Geißelfärbung ohne Beize*. Die Geißeln der Koch'schen Vibrionen lassen sich ohne Beize mit wss.-alkoh. Anilinfarben färben, wenn man diese längere Zeit und unter Erwärmung einwirken läßt. Das Fixieren des auf dem gut gereinigten Deckglase ausgestrichenen Materiales ist durch eine gesättigte alkoholische Sublimatlg. zu erreichen, was für die Erhaltung der Geißeln schonender ist, als das Fixieren durch die Wärme. Das Präparat wird darauf 30—40 Minuten mit der Farblg. unter häufigem Erwärmen behandelt, gewaschen und getrocknet. — Als Farbfüssigkeit empfiehlt sich die 10%ige wss. Verdünnung einer gesättigten alkoh. Fuchsinlg.; am leichtesten färben sich Präparate aus jungen, etwa 24 Stdn. alten Agarkulturen.

Nach diesem Verf. kam keine Geißelfärbung zu stande beim *Bac. cyanog.*, beim *Vibrio aquatilis* Dunbar, dagegen traten beim *Typhusbacillus* die Geißeln nach einstündiger Einwirkung deutlich hervor. Weniger wieder färbbar waren die Geißeln vom *Bact. coli commune*. (Centr.-Bl. f. Bakter. und Parasitenk. 16. 346—47. Hyg. Inst. Göttingen.) PROSKAUER.

J. H. Wakker, *Ein neues Kulturgefäß für Pilze*. Um die Nachteile, welche die Reagensglas- und Dosenkulturen beim Arbeiten in den Tropen mit sich bringen, zu vermeiden, benutzt Vf. eine einfache, langgezogene Glasdose, die in der Mitte mit einer Öffnung versehen ist, welche sich in einem konisch zulaufenden Halse mit nach oben erweiterter Öffnung fortsetzt. Der obere Rand des Halses ist verdickt u. bildet ein Stück mit einem Deckel, welcher, luftdicht schließend, dem eigentlichen cylinderischen Kulturgefäße aufgeschliffen ist. Die Agarlg. wird auf den Boden des Gefäßes ausgegossen, die Öffnung mittels sterilisierten Wattepfropfens geschlossen, mit Kautschukkappe versehen und das Ganze dann im Dampfstrom sterilisiert, zu welchem Zwecke man die Gefäße in ein etagierenförmiges Gestell hineinbringt. Die Impfung geschieht ohne Lüftung des Deckels, nur durch dessen konischen Ansatz hindurch, in gewöhnl. Weise. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. 16. 348—50. [Mai.] Paserocean-Java.) PROSKAUER.

F. Löffler und Rudolf Abel, *Die keimtötende Wirkung des Torfmulls*. Die Versuche wurden in analoger Weise ausgeführt, wie diejenigen von STUTZER und BURRI (93. II. 767) und FRAENKEL und KLIPPSTEIN (94. I. 171). Auch von den Vff. wurde festgestellt, daß der schädigende Einfluß, welchen die Torfproben allein auf die Cholera bacillen ausübten, ein sehr geringer war, daß derselbe aber wesentlich erhöht werden konnte, wenn dem Torfe gleiche Gewichtsmengen Superphosphatgips oder Kainit zugleich mit Superphosphatgips zugesetzt wurden. Da es nach den Vers. wahrscheinlich wurde, daß die saure Rk. des Torfmulls, resp. der Salze es war, welche die Cholera bacillen ungünstig beeinflusste, so wurden weitere Vers. mit 2% H_2SO_4 enthaltendem Torfmull angestellt. Ein Zusatz von 50 Gewichtsprozenten dieses sauren Torfmulls zu einer Cholera bouillonkultur tötete die Bacillen in 2 Stdn., von 10% Torf in 5 Stunden. — Auch die Abtötung von Typhusbacillen steht im direkten Verhältnisse zur Menge des verwendeten Torfmulls, zur Größe der Berührungsfläche zwischen Torf und bacillenhaltiger Masse und zum Säuregrade der letzteren. Im günstigsten Falle hatte in Bouillonkulturen oder Agarkulturaufschwemmungen der Typhusbacillen nach ca. 24 Stunden vollkommene Abtötung der Mikroorganismen stattgefunden. In Fäkalien dagegen waren die Typhusbacillen erst nach 4 Tagen — bei Cholera in 24 Stunden — vernichtet. Demnach eignet sich dieser Torfmull nur als Zwischenstreu für Gruben, in welchen die Fäkalien wochenlang lagern, nicht aber für häufiger gewechselte Tonnen oder Kübel, wenn man auf eine sichere Abtötung der etwa darin enthaltenen Typhusbacillen rechnen will. (Centr.-Bl. f. Bakter. und Parasitenk. 16. 30—31. Hyg. Inst. Greifswald.) PROSKAUER.

Francesco Sanfelice, *Einfluß einiger physikalischen und chemischen Agenzien auf die im Boden vorkommenden pathogenen Anaëroben*. Die Sporen der pathogenen anaëroben Erdbakterien ertragen während mehrerer Stunden hohe Temperaturgrade, und es vermag daher die Wärme als natürliches Agens solche nicht in kurzer Zeit zu vernichten, während das Sonnenlicht unabhängig von der Wärme dies kann. Obige Sporen bleiben lange lebend im Trinkwasser sowohl, wie in verunreinigtem W.; sie widerstehen lange der Austrocknung. Auch Gasen gegenüber, welche im Boden vorhanden sein können, leisten die Sporen mehrere Stunden Widerstand, am wenigsten dem NH_3 , am meisten der Kohlensäure; auch gal. chem. Bestandteile im Boden haben geringen Einfluß. Am widerstandsfähigsten sind die Tetanussporen, dann folgen diejenigen des malignen Oedems, und am wenigsten resistent sind die Rauschbrandsporen. (Annal. Inst. d'Igiene sperim. 3. [3.]; Centr.-Bl. f. Bakter. und Parasitenk. 16. 258—62.)

PROSKAUER.

H. Weigmann, *Über das Verhalten von Cholera Bakterien in Milch*. Bezugnehmend auf die Verss. von W. HESSE (S. 216) und diejenigen, welche Vf. in Gemeinschaft mit ZIERN (94. I. 1205) angestellt hatte, setzte Vf. diese Unters. fort. Dabei ergab sich, daß die Zahl der Cholera Bakterien schon gleich nach dem Mischen der Cholera milchkultur mit der rohen Milch abzunehmen beginnt. Die Verlustzahlen sind um so größer, je weniger von der Cholera milch zu der rohen Milch hinzugefügt wurde, d. h. je geringer die Anzahl der Cholera Bakterien gegenüber den anderen Milch Bakterien ist. Die Anzahl der Cholera Bakterien in der Milch nimmt mit der Zeit ab, aber so, daß die Abnahme in den ersten Stunden am größten ist, sie halten sich in der Milch jedoch um so länger lebensfähig, in je größerer Anzahl sie vorhanden sind. Hieraus folgt, daß rohe Milch kein Nährboden für die KOCH'schen Vibrionen ist, und daß die Lebensdauer derselben in der Milch abhängig ist von deren Menge. Die Resultate HESSE's und des Vfs. stehen also durchaus im Einklang. Da aber stets einige Stunden vergehen, bis alle Keime zu Grunde gehen, so ist eine Infektion durch ungekochte Milch immerhin nicht ausgeschlossen. Die Milch gehört aber nicht zu den Nahrungsmitteln, welche in Cholerazeiten als besonders gefährlich anzusehen sind. Typhusbakterien können sich in der rohen Milch bedeutend länger erhalten, als die Vibrionen der Cholera. (Milch-Ztg. 23. 491—93. Kiel.)

PROSKAUER.

Emil Weibel, *Untersuchungen über die Infektiosität des Cholera vibrio und über sein Verhältnis zum Vibrio Metschnikowi*. Vf. suchte die Pathogenität des Cholera vibrio durch Verimpfung auf Tiere zu steigern, deren Widerstandsfähigkeit durch künstlichen Eingriff oder physiologisch eine geringere war. Die Widerstandsfähigkeit wurde teils durch Anwendung großer Infektionsmengen, teils durch Kombination der Choleraimpfung mit anderweitigen Infektionen (Mischinfektion), teils durch Einverleibung steriler Cholera- oder fremder Kulturen geschwächt; eine physiolog. Resistenz war bei sehr jungen Tieren vorauszusetzen. Es gelang, Cholera kulturen von sehr reduzierter, bezw. verlорener Virulenz auf einen gewissen Virulenzgrad zu bringen: a. durch Passage durch eine Reihe von Tieren (Mäusen) unter Zubilfenahme der anfänglich notwendigen hohen Infektionsdosen; b. Verbindung der Choleraimpfung mit Infektion durch Streptokokken (Schweinerotlauf). Die bei Mäusen erzeugten Erkrankungen sind als wirkliche Infektionen aufzufassen, da sicher eine Vermehrung der Vibrionen, wenigstens an der Impfstelle, stattfand. Die für Mäuse virulente Kultur war in der Menge von 1,0 ccm intramuskulär injiziert auch für Tauben tödlich. Eine Steigerung dieser Wirksamkeit liefs sich durch öftere Passage nicht erzielen. Ferner glaubt Vf. (durch allerdings nicht einwandfreie Verss.) dargethan zu haben, daß mit Cholera eine immunisierende Wirkung gegen den Vibrio Metschnikow zu erzielen ist und daß nach allen seinen Erfahrungen ernstliche Zweifel berechtigt sind, ob die bisherige

Trennung der beiden genannten Vibrionen in zwei verschiedene Arten aufrecht erhalten werden kann. (Arch. Hyg. 21. 22—51. Hyg. Inst. München.) PROSKAUER.

B. Gosio, *Über Linksmilchsäure bildende Vibrionen*. Vf. hat verschiedene Vibrionen, welche tierpathogen sind u. andere, welche nicht diese Eigenschaft besitzen, bezw. die Choleraerotr. geben, außerdem noch echte Cholera bacillen auf ihre Fähigkeit hin untersucht, Linksmilchsäure zu bilden. Als Nährfl. diente eine zuckerhaltige Peptonlösung (30 g Pepton, 138—150 g Traubenzucker, 1,6 g Na_2CO_3 , 75 g CaCO_3 in 3 l W.).

Derjenige Vibrio, welcher mehr Zucker zersetzte, bildete auch regelmäßig mehr Milchsäure; es scheint auch, daß die Menge der gebildeten Milchsäure mit der Virulenz Hand in Hand geht. Alle acht untersuchten Vibrioarten gaben Linksmilchsäure u. A. Vf. schließt daraus, daß diese Thatsache in dem Sinne zu verwerthen sei, daß die untersuchten Vibrionen mit dem KOCH'schen Vibrio der asiatischen Cholera nahe verwandt oder identisch sind, wenn auch allerdings anderen unzweifelhaft von den letzteren verschiedenen Kommabacillen dieselbe Fähigkeit zukommt. (Hyg. Arch. 21. 114—22. Hyg. Inst. Berlin.) PROSKAUER.

A. W. Grigoriew, *Vergleichende Studien über die Zersetzung des Hühner-eiweißes durch Vibrionen*. Die Wiederholung der Vers., Cholera- u. Metschnikow-vibrionen im Ei anaërob zu züchten, führten zu ähnlichen Resultaten, welche SCHOLL bereits gefunden hatte (92. II. 795; GRUBER u. WIENER 93. I. 48). Zur Isolierung der giftigen Prodd. wurde die Eikultur durch Alkohol gefällt, die Ndd. wurden nach dem Trocknen im Vakuum mit dest. Wasser bei 40° 2—4 Stdn. extrahiert und die Filtrate mit A. und Ä. wieder gefällt. Diese letzteren Fällungen, im Exsikkator getrocknet, hatten eine schwach braune Farbe und ähnliche Rkk., wie die Peptone. Bei ähnlicher Bearbeitung der wss. Extrakte aus den durch andere Spirillenarten infizierten Eiern konnte man ein ähnliches Prod. in irgend einer bedeutenden Menge nicht erhalten. — Die durch Cholera- u. METSCHNIKOW's Kommabacillen infizierten Eier lieferten ein wss. Extrakt mit vollkommen ausgeprägten Giftwirkungen.

Im Gegensatz zu den Ergebnissen ZENTHÖFER's (94. I. 872) konnte Vf. in den mit Reinkulturen von Cholera geimpften Eiern, ebenso beim Vibrio Metschnikowi die Entw. von Schwefelwasserstoff beobachten. Kulturen von Bact. coli comm. färbten das Eiweiß grauweiß und erteilten ihm eine zähe Konsistenz; das Dotter war flüssig und bläsgelb. Dabei beobachtete man keine Veränderung der Rk. des Eiweißes u. keine Entw. von H_2S . Nach der Infizierung derselben Eier mit Cholera-vibrionen nahm der Inhalt der Eier nach 2 Wochen fast dasselbe Aussehen an, wie nach der Übertragung von Cholera-vibrionen allein, nur war das Eiweiß schwarzgrau, und die Entw. von H_2S eine bedeutendere. Gelatineplattenkulturen zeigten eine große Menge von Cholera bacillen und eine relativ kleine Menge von Kolonien des Bact. coli (Arch. Hyg. 21. 142—65. Hyg. Inst. Berlin.) PROSKAUER.

Hans Hammerl, *Über die in rohen Eiern durch das Wachstum von Cholera-vibrionen hervorgerufenen Veränderungen*. Entgegen den ZENTHÖFER-PFEIFFER'schen Beobachtungen (94. I. 872) glaubt Vf. auf Grund seiner Unterss., daß die durch die Züchtung von Cholera-vibrionen in rohen Eiern daselbst auftretenden Veränderungen und die H_2S -Bildung nicht immer notwendigerweise auf die Anwesenheit von verunreinigenden Bakterien zurückgeführt werden müsse, sondern daß der Grund für ein diesbezüglich verschiedenes Verhalten in den Kulturen selbst liegen kann. Eine aus dem W. des Duisburger Hafens isolierte Cholera-kultur zersetzte das Eiweiß und den Dotter fast gar nicht, während Cholera-kulturen anderer Provenienz durch ihr Wachstum im Ei mehr oder weniger intensive Veränderungen des Inhaltes zustande kommen ließen u. auch H_2S produzierten. Niemals trat letzteres Gas in so großen Mengen

auf, daß ein Überdruck im Ei entstand, wie SCHOLL bei seinen Verss. es beobachtet hatte (92. II. 795). (Z. Hyg. 18. 153—65. Hyg. Inst. Marburg.) PROSKAUER.

Moritz Elsner, *Untersuchungen zur Plattendiagnose des Cholera vibrio*. Die Unterss. gingen darauf hinaus, durchsichtige Nährböden zu konstruieren, die bei einer erheblich höheren Temperatur, als sie bei Benutzung der gewöhnlichen Nährgelatine anwendbar ist, noch fest bleiben und gleichzeitig das Vermögen besitzen, sich durch peptonisierende oder andere Fermente oder direkte Zellwirkung verflüssigen zu lassen. Eine aus Carrageen angefertigte Peptongallerte, F. 38° C., entsprach den Anforderungen nicht, weil eine Verflüssigung nicht vor sich ging, die Carrageenplatten haben jedoch vor dem Agar den Vorzug, daß sie kein W. abscheiden, u. die Kolonien daher isoliert bleiben. KLEBS'sche Hausenblasegelatine gelang nicht darzustellen. Eine agarhaltige gewöhnliche Gelatine gab keine scharfen Unterschiede im Aussehen der Kolonien von verschiedenen Vibrionen, dagegen eignet sich eine 25%ige Nährgelatine zu diesem Zweck sehr gut (S. 54). Dieselbe gestattet eine sichere Differenzialdiagnose zwischen Cholera u. anderen Fäcesbakterien, insbesondere dem Bacterium coli, welche in der Praxis schon nach 10 Stdn. möglich sein dürfte; als Temperaturoptimum bewährte sich 27—28°. Längeres Kochen bei der schon früher beschriebenen (S. 54) Dartellungsart dieser Gelatine ist zu vermeiden, weil dieselbe in ihrer Konsistenz dadurch beeinträchtigt wird. (Arch. Hyg. 21. 123—41. Hyg. Inst. Berlin.) PROSKAUER.

C. Terni, *Eine neue Art von Actinomyces (Actinomyces Gruberi)*. Diese Art von Actinomyces hat Vf. im Boden gefunden; sie ist für Meerschweinchen pathogen, wirkt aber toxisch. Beim Intoxikationspunkte bildet sich ein kleiner Abszess, in welchem sich die Keime mit unter den Eiterkörperchen verbreiteten Hyphen entwickeln. Das Actinomyces Gruberi besitzt eine hervorragende Tendenz zur Bildung von Pigmenten, von Hellrosa bis zum Orangegelb, Rot und Braun, aber diese Pigmente verbreiten sich in dem Kulturmedium nicht. Glycerin befördert die Pigmentbildung, besonders die rote und gelbe Farbe; man kann auf diese Weise den Actinomyces Gruberi von den anderen Arten unterscheiden. Die Sporenbildung zeigt sich sehr bald, wenn die Entwicklungsumstände besonders wegen der Austrocknung wenig günstige sind, aber sie findet in jedem Falle zwischen 20—30° u. bei leichtem Sauerstoffwechsel statt. (Centr.-Bl. f. Bakter. und Parasitenk. 16. 162—63. Pisa. XI. Intern. med. Kongr. Rom.) PROSKAUER.

Arnold Villinger, *Über die Veränderung einiger Lebens Eigenschaften des Bacterium coli commune durch äußere Einflüsse*. Die Unterss. bezweckten eine Nachprüfung der Angaben von MALVOZ (94. I. 1061) über den Einfluß mehrwöchentlicher Einw. von Carbonsäure, des Alters, der Wärme (65° C.), der Passage durch den gesunden und fiebernden Organismus auf die Veränderungen des Typhusbacillus, bezw. Bact. coli comm. Verfasser wies nach, daß einige der Lebensäußerungen des letzteren unter den aufgezählten Bedingungen verloren gehen oder geschädigt werden, so z. B. das Indolbildungsvermögen und die Bewegungsfähigkeit. Man kann eher von einer Verkümmern, als von einem dem Typhusbacillus Ähnlichwerden sprechen. Erholt sich das beeinflusste Bact. coli, so wird aus ihm nicht ein Typhusbacillus, sondern es wird ein gewöhnliches Bact. coli, wie auch MALVOZ bei allen seinen Kulturversuchen konstatierten mußte. Behält es aber die Eigenschaft, kein Indol zu bilden, bei, so behält es auch die verkümmerte Form, das verminderte Wachstum, die reduzierte Bewegungsfähigkeit u. s. f. Sowohl die lange Zeit einwirkende Carbonsäureleg., als die Erhitzung hatten denselben Erfolg, störend einzuwirken auf die Fähigkeit der Indolbildung, nicht aber darauf, die Milch zur Gerinnung zu bringen. (Arch. Hyg. 21. 101—13. Hyg. Inst. Berlin.) PROSKAUER.

Toyosaku Nishimura, Über den Cellulosegehalt tuberkulöser Organe. E. FREUND hatte bereits in den Tuberkeln u. dem Blute Tuberkulöser eine in ihrer elementaren Zus. der Cellulose ähnliche Substanz gefunden; KARRHEL jedoch konnte die FREUND'schen Beobachtungen bestätigen. Vf., welcher nach einer anderen Methode arbeitete, fand nur in 2 von 8 Unters. Cellulose in tuberkulösen Organen. Als aber nach der Kalimethode von HOPPE-SEYLER, bezw. LANGE (90. I. 837) gearbeitet wurde, fielen die Resultate positiv aus; wahrscheinlich handelt es sich hier um die E. SCHULZE'sche *Dextroscellulose*. Widerstandsfähig, wie die hier isolierte Cellulose gegen schmelzendes Kali, zeigt sich zwar auch die Mannosocellulose, doch giebt die Mannose ein schwer lös. Hydrazon, während das Hydrazon des vom Vf. erhaltenen Zuckers ll. war. Vf. nimmt an, daß die Cellulose aus den Tuberkelbacillen stamme. Obwohl letztere Cellulose nicht enthalten, so finden sich in ihnen doch Kohlehydrate, wahrscheinlich den Hemicellulosen zugehörend, welche in Cellulose übergehen, u. deshalb ist es sehr wohl möglich, daß die im Organismus wachsenden Tuberkelbacillen Cellulose bilden, während sie es in künstlichen Nährsgg. nicht thun. Es ist aber durchaus nicht ausgeschlossen, daß speziell die Glyceribouillon ungünstig für die Cellulosebildung ist, daß Cellulose aber erzeugt wird, wenn man Tuberkelbacillen auf Blutserum, vielleicht schon auf Traubenzuckerbouillon oder Kartoffeln züchtet. Hierüber wird weiter gearbeitet. (Arch. Hyg. 21. 52—62. Hyg. Inst. Berlin.)

PROSKAUER.

G. Leichmann, Über die freiwillige Säuerung der Milch. In spontan sauer gewordener Milch findet man nicht immer in weitaus größter Menge den *Bac. acid. lact.* HÜPPE; Vf. konnte denselben sogar in den von ihm untersuchten sauer gewordenen Milchproben nur in untergeordneter Menge antreffen, wogegen ein anderer *Bacillus* in größter Anzahl regelmäßig darin anzutreffen war. Die Angaben von HÜPPE über das mikroskopische Aussehen seines *Bacillus* können fast unverändert auf den vom Vf. gefundenen Mikroben übertragen werden. Die Kolonien auf Gelatineplatten erscheinen anfangs als weiße, später als licht gelbbraunlich durchscheinende, kreisförmige Scheiben; unter günstigen Umständen wachsen diese höchstens bis zur Größe eines Stecknadelkopfes heran. Die Stickskulturen unterscheiden sich von denen des *Bac. acid. lact.* dadurch, daß das Wachstum im ganzen Stickkanal gleichmäßig kräftig, an der Oberfläche scharf abschneidet, ja häufig eine kurze Strecke unter derselben aufhört. Der *Bacillus* gehört also zu denen, die bei Sauerstoffmangel besser gedeihen. Sterilisierte Milch säuert, mit dem *Bacillus* geimpft, unter Ausscheidung eines homogenen Koagulums, auch wenn man die Luft verdrängt hat (durch H_2). Auch hierin liegt ein Unterschied dieses *Bacillus* von demjenigen HÜPPE's. Bei der Gärung durch ersteren bildet sich Milchsäure und eine Spur A. In zuckerfreien Nährflüssigkeiten findet keine Gärung statt, und das Wachstum ist ein beschränktes; in zuckerhaltiger Bouillon vollzieht sich das Wachstum in langen Ketten, wie man sie nicht am HÜPPE'schen Milchsäurebacillus beobachtet. Sporenbildung tritt nicht ein. Der *Bacillus* ist während der Sommermonate (Juni und Juli) als Erreger der freiwilligen Säuerung der Milch anzutreffen, während HÜPPE den *Bac. acid. lactici* in der Milch während der Wintermonate gefunden hatte. (Milch-Ztg. 23. 524—25. Landw. Inst. Königsberg.)

PROSKAUER.

Alfred Koch und Hans Hoesaeus, Über einen neuen Froschlaich der Zuckerfabriken. In einer Lösung von Rohrzucker (von 91% Reinheit) und 40% Wasser trat eine an *Leuconostoc mesenter.* erinnernde Gallertmasse auf. Bei der näheren Unters. war dieselbe von einer anderen, morphologisch höchstwahrscheinlich einem neuen Typus von Bakterien angehörigen Mikroorganismenform gebildet worden. Die Gallerte bestand aus wirr verschlungenen, kurzen und dicken, wurstförmigen und oft verzweigten Fäden, die sich beim Austrocknen unter Zuhilfenahme der Flamme in kurze, dünne Bacillen auflösten. Färbt man das Präparat, so sieht man an den

Enden der Fäden, welche den Farbstoff nicht aufnehmen, zwei gefärbte Stäbchen. Es scheint also, als ob die letzteren vorzugsweise nur an ihrer einen Längsseite Gallerte abscheiden. Vf. bezeichnen diese Form als eine „gestielte Bakterienform“ oder *Bacterium pediculatum*. Eine Reinkultur anzulegen, gelang nicht, besonders weil die Verunreinigung mit Hefen ihre Isolierung vereitelte. Ähnlichkeit mit dem *Bact. pedicul.* hat das *Bact. vermiforme* des Ingwerbieres. (Centr.-Bl. f. Bakter. und Parasitenk. 16. 225—28. [7/7.] Geisenheim u. Deesau.) PROSKAUER.

Nicola Pane, Über die Bedingungen, unter welchen der *Streptococcus pyogenes* die Nährgelatine verflüssigt. Vf. hatte beobachtet, daß der *Streptococcus erysipelatus* in leicht alkal. Bouillon ohne Glykose, bezw. nur Spuren davon enthaltend, starke Trübungen hervorruft, während die 0,1% Glykose und darüber enthaltende Bouillon klar bleibt, und sich nur ein Bodensatz sammelt. Bouillon mit 0,1—0,15% Na_2CO_3 verhält sich wie die glykosefreie. Die Erysipelkulturen unterscheiden sich darin von den anderen Streptokokken. — Wenn man die Kultur des *Streptococcus pyogenes* (aus einem echten Abszesse entnommen) in Nährgelatine, F. 30°, vornimmt, u. zwar bei einer Temperatur von 28°, so wird die Gelatine (14%ig.) verflüssigt. Die verflüssigte Gelatine ist klar, u. nur die Bakterien sammeln sich am Boden an. Andere Streptokokken nicht abszessalen Ursprungs bringen die Verflüssigung nicht hervor. Hierdurch kann man bei der Unters. von Streptokokken sofort ersehen, ob dieselben aus Abszessen herkommen oder nicht. (Centr.-Bl. f. Bakter. und Parasitenk. 16. 228 bis 230. [Juni.] Neapel.) PROSKAUER.

Physiologische Chemie.

W. Seifert, Die in einigen Früchten, resp. deren Fruchtschalen neben der Wachsubstanz vorkommenden Körper. Die Auffindung des Vitins in den Traubenbeeren amerikanischer Reben (94. I. 319) war die Veranlassung, daß Vf. nach diesen oder ähnlichen Körpern auch in anderen Früchten suchte. In den Bereich der Unterassa wurden Äpfel, Birnen, Pflaumen, Heidelbeeren und die Früchte von *Prunus spinosa* gezogen. Die Schalen der Äpfel sind nicht nur sehr reich an Wachskörpern, sondern enthalten auch relativ große Mengen eines dem Vitin in mancher Beziehung ähnlichen Körpers. Derselbe stellt ein gelblichweißes, amorphes Pulver dar, das nicht krystallinisch erhalten werden konnte. Ein ganz ähnlicher Körper fand sich auch in den Schalen der Birnen. Dagegen gaben die Heidelbeeren einen dem Vitin auch ähnlichen aber krystallisierenden Körper. Das Drehungsvermögen dieser Verb. wurde bestimmt und gefunden, $[\alpha]_D = +60,72^\circ$. Ebenso wurden, wie bei dem Vitin einige Salze dargestellt. Das Ca-Salz bildete lange, feine Nadeln, seine Zus. entsprach $(\text{C}_{30}\text{H}_{51}\text{O}_7)_2\text{Ca} \cdot 2\text{C}_{30}\text{H}_{51}\text{O}_7$. Das Cu-Salz bildete einen hellblauen, fein krystallinischen Nd. und entsprach der Formel $(\text{C}_{30}\text{H}_{51}\text{O}_7)_2\text{Cu} \cdot 2\text{C}_{30}\text{H}_{51}\text{O}_7$. Nach dem Ergebnis der Unters. dürfte der in den Heidelbeeren aufgefundene Körper mit dem Vitin wahrscheinlich identisch sein, was insofern merkwürdig ist, als auch zwischen dem Farbstoff der Heidelbeeren und dem der Weintrauben kein Unterschied zu bestehen scheint.

Auch in den Pflaumen und den Früchten von *Prunus spinosa* sind neben den Wachskörpern noch vitinähnliche Verbb. enthalten. Die Früchte von *Prunus spinosa* enthalten außerdem eine fluoreszierende Substanz, die möglicherweise mit dem Äsculin identisch ist. (Landw. Vers.-Stat. 45. 29—35. Klosterneuburg b. Wien.) SACHSSE.

S. Frankfurt, Die Zusammensetzung der Samen und der etiolierten Keimpflanzen von *Cannabis sativa*. In seiner früheren Arbeit (94. I. 281) hat Vf. auch gewisse

Basen erwähnt, die er in den Hanfsamen gefunden hat. Die eine dieser Basen war Cholin, die zweite erwies sich als identisch mit dem von JAHNS (87. 1505) dargestellten Trigonellin. Die gleiche Base kommt auch in den Samen von *Pisum sativum* vor. Vf. berichtet außerdem eine nicht ganz korrekte Angabe, die sich in seiner früheren Arbeit vorfindet. (Landw. Vers.-Stat. 45. 153–54.) SACHSSE.

P. Pichard, *Die Assimilierbarkeit des Kalis*. Vf. will zeigen, daß Kali, welches sonst nicht oder schwierig assimilierbar ist, wie z. B. das Kali von Silikaten, assimilierbar wird, sobald der Boden hinreichend mit Nitraten versehen ist. Die Verss. wurden mit Tabak in einem feinen weißen Sande ausgeführt. Die ersten beiden Reihen erhielten keinen Kalizusatz, während die dritte einen solchen erhielt. Alle drei Reihen erhielten reichlich Stickstoff in Form von Nitraten oder von Erdnuskuchen u. Phosphorsäure. Es zeigte sich nun, daß unter dem Einflusse der Nitrate ein Teil des in Königswasser nicht l. Kalis des Bodens l. geworden war. Von 5,6 g nicht angreifbarem Kali nahmen die mit Nitraten versorgten Tabakspflanzen 0,66, 3,21 und 0,48 g auf. Dieselbe Erscheinung zeigte sich auch bei den mit Erdnuskuchen gedüngten Verss., aber nur da, wo die Nitrifikation eine sehr lebhafte gewesen war. Die Pflanzen hatten von 5,6 g Kali, das durch Königswasser nicht angreifbar war, Mengen assimiliert, die zwischen 1,02 und 3,04 g schwankten. Vf. erörtert danach, wie alle Mittel, welche die Nitrifikation heben, auch dazu dienen, Kali für die Pflanze verfügbar zu machen. (C. r. 119. 471–73. [3/9*].) SACHSSE.

F. Nobbe, L. Hiltner u. E. Schmid, *Die Knöllchenbakterien der Leguminosen*. Vff. suchen namentlich die Frage nach der Arteinheit der Knöllchenbakterien zu entscheiden. Durch frühere Versuche, bei denen reinkultivierte Bakterien aus den Knöllchen von Robinia und Pisum zur Verwendung kamen, gelang es bereits, den Nachweis zu führen, daß zwischen diesen beiden Bakterienformen tatsächlich tiefgreifende Unterschiede bezüglich ihrer Wirkung auf Robinia- und Erbsenpflanzen bestehen, aber es mußte noch offen gelassen werden, ob diese Unterschiede auf verschiedene Arten oder Varietäten oder nur auf Ernährungsmodifikationen hindeuten. Über diese Frage sind nun weitere Verss. angestellt.

Der erste Vers. hatte den Zweck, das Verhalten von Erbse und Robinie gegen reinkultivierte Bakterien aus Knöllchen von *Pisum sativum*, *Vicia sepium* *Medicago sativa*, *Robinia Pseudacacia* und *Caragana arborescens* kennen zu lernen. Von den fünf verschiedenen Bakterien wurde eine Knöllchenbildung u. dadurch eine Förderung der Pflanzen veranlaßt: bei *Pisum sativum* nur durch Bakterien aus Knöllchen von *Pisum* und *Vicia*; bei *Robinia Pseudacacia* nur durch die Robinia- und *Caragana*-bakterien. In der Wirkung der Erbsen- und Wickenbakterien auf die Erbse trat ein scharfer Unterschied nicht hervor, wenn auch erkennbar war, daß die Impfung mit Erbsenbakterien etwas früher Knöllchenbildung zur Folge hatte. Deutlich war dagegen die größere Förderung der Robinien durch die Robiniabakterien, als durch *Caragana*-bakterien zu beobachten. Ein zweiter Vers. wurde mit *Lathyrus latifolius* angestellt. Bei demselben kamen reinkultivierte Bakterien von *Pisum*, *Vicia sepium* und Robinia zur Verwendung, von denen die Robiniabakterien unwirksam blieben. Bei der Ernte fanden sich Knöllchen nur an den Wurzeln der mit *Pisum*- u. *Vicia*-bakterien geimpften Pflanzen.

Bei dem dritten Vers. wurden benutzt als Pflanzen: *Robinia Pseudacacia*, *Acacia Lophanta*, *Vicia villosa*, *Pisum sativum*, und als Impfmateriel: Robiniabakterien aus zweijährigen Robiniaknöllchen, Acaciabakterien aus zweijährigen Knöllchen von *Acacia Lophanta*, Viciabakterien und Pisumbakterien. Dieser Hauptversuch entsprach ganz dem, was nach den Vorversuchen erwartet werden konnte, wie aus den folgenden Tabellen hervorgeht. Dabei muß bemerkt werden, daß an den Erbsen eine Pilzkrankheit auftrat, die mit den Versuchsbedingungen nicht im Zusammenhange stand,

die Entwicklung der Pflanzen aber so beeinträchtigte, daß sie frühzeitig geerntet u. auf ihre chemische Unters. verzichtet werden mußte. I. Verdunstung in Kubikcentimetern vom Tage der Impfung bis zur Ernte:

	Geimpft mit Reinkulturen von Bakterien von			
	Robinia	Acacia	Vicia	Pisum
Robinia Pseudacacia	3570	1136	1425	1396
Acacia Lophanta	1538	3805	1205	1511
Vicia villosa	934	1097	4978	1277
Pisum sativum	1380	1034	1265	1849

II. Mittlere Höhe der Pflanzen zur Zeit der Ernte (Millimeter):

	Robinia	Acacia	Vicia	Pisum
Robinia	131	50	50	50
Acacia	80	295	62	75
Vicia	350	400	1126	450

	Robinia	Acacia	Vicia	Pisum
Robinia { Trockensubstanz Gramme	7,402	1,158	0,858	1,479
{ N Milligramme	232,1	16,6	13,5	21,1
Acacia { Trockensubstanz Gramme	1,953	6,943	1,248	1,817
{ N Milligramme	17,0	109,8	16,2	19,7
Vicia { Trockensubstanz Gramme	0,783	0,866	9,133	1,033
{ N Milligramme	12,9	14,7	264,0	22,6

Die verschiedenen Leguminosen werden also durch Bakterien der eigenen Art am schnellsten und wirksamsten gefördert.

Während die vorigen Verss. sämtlich im N-freien Sande angestellt waren, wurden die nächsten im N-haltigen Boden durchgeführt. Es handelte sich dabei um die Infektion einer großen Zahl von Leguminosen aus den verschiedensten Gruppen dieser Familie mit Knöllchenbakterien von Pisum und Robinia. Es zeigte sich, daß die Erbsenbakterien bei allen zu den Viciaceen und Phaseoleen gehörenden Pflanzen Knöllchenbildung veranlassen, hingegen vollständig wirkungslos blieben auf die Hedysareen, Genisteen, Trifolien und Galegaceen. Die Robiniabakterien andererseits haben außer bei Robinia selbst nur bei den Phaseoleen und vereinzelt bei einigen Trifolien Knöllchen erzeugt.

Trotz dieses abweichenden Verhaltens der verschiedenen Knöllchenbakterien glauben Vff. doch nicht, daß es sich um Artunterschiede handeln kann. Sie sprechen es als ihre feste Überzeugung aus, daß alle von ihnen geprüften Knöllchenbewohner der verschiedenen Leguminosen, selbst der Mimosaceen einer Art: *Bacillus radicola* BEYERINK angehören. Diese Art wird jedoch durch die Pflanze, in deren Wurzel sie lebt, so energisch beeinflusst, daß ihre Nachkommen volle Wirkungsfähigkeit nur noch für jene Leguminosenart besitzen, zu welcher die Wirtspflanze gehört, für alle übrigen dieselbe aber mehr oder minder verlieren. Für die Praxis ergibt sich daraus

die Regel, die Impferde stets solchem Boden zu entnehmen, der im Vorjahre die betreffende Leguminosengattung im gesunden Zustande getragen hat, so daß die Impferde die richtige Anpassungsform enthält. (Landw. Vers.-Stat. 45. 1—27.)
SACHSSE.

F. Nobbe und L. Hiltner, *Vermögen auch Nichtleguminosen freien Stickstoff aufzunehmen?* Wie die Leguminosen und unter denselben Bedingungen, d. h. nach Impfung mit den betreffenden Bakterien, ist auch der Ölstrauch (*Elaeagnus*), sowie die Erle, sowohl Weiße- wie Schwarzerle, im stande, den Luftstickstoff zu verwerten. Desgleichen scheint auch *Podocarpus*, eine den eibenartigen zugehörnde Conifere, die gleichfalls Wurzelknöllchen hat, unabhängig von den N-Verbb. des Bodens leben zu können. Neuerdings ist nun mehrfach die Behauptung aufgestellt worden, daß auch den Nichtleguminosen ohne Wurzelknöllchen die Ausnutzung des atmosphärischen Stickstoffs möglich sei, vorausgesetzt, daß sie in einem guten, an Nitrastickstoff reichen Boden wachsen. Als Beweis hierfür wird angeführt, daß die Summe des N im Boden plus Ernte stets bedeutend höher sei, als die ursprüngl. Summe des N im Boden u. Samen. Als Beitrag zur Leg. dieser Frage haben Vff. die folgenden Verss. angestellt. Blumentöpfe wurden mit sandiger Gartenerde erfüllt, so daß jeder Topf mit dieser Erde 3,320 g N und außerdem Kali u. Phosphorsäure erhielt. Jeder Topf wurde dann am 15. Juni mit je 10 Samen bepflanzt, und zwar der eine Topf mit Erbsen, der zweite mit Senf, der dritte mit Buchweizen, der vierte mit Hafer. Alle vier Gattungen gediehen gut und wurden am 15. Juli geerntet.

Am 27. Juli erfolgte eine zweite Einsaat, und zwar, um die Bodenerschöpfung an N zu beschleunigen, mit je 25 Samen. Nunmehr trat bereits ein auffallender Unterschied im Verhalten der Erbsen gegenüber den anderen drei Gattungen ein. Die Erbse wuchs wieder so kräftig wie in der ersten Kultur, während die anderen Pflanzen deutlichen N-Hunger wahrnehmen ließen. Eine dritte Einsaat erfolgte endlich am 8. Sept., die am 7. Nov. geerntet wurde. Insgesamt ergaben die oberirdischen Organe an Trockensubstanz und Stickstoff in Grammen:

	Erbsen		Senf	
	Trocken- substanz	Stickstoff	Trocken- substanz	Stickstoff
Pflanzen der ersten Aussaat	3,620	0,157	2,383	0,105
Pflanzen der zweiten Aussaat	5,655	0,271	3,961	0,109
Pflanzen der dritten Aussaat	5,289	0,256	0,950	0,023
Summa	14,564	0,684	7,294	0,237

	Buchweizen		Hafer	
	Trocken- substanz	Stickstoff	Trocken- substanz	Stickstoff
Pflanzen der ersten Aussaat	2,957	0,121	1,951	0,082
Pflanzen der zweiten Aussaat	3,096	0,087	4,120	0,132
Pflanzen der dritten Aussaat	1,216	0,026	2,204	0,047
Summa	7,269	0,234	8,275	0,261

Die Stickstoffbilanz ergab in Grammen:

Stickstoff	Erbsen	Senf	Buchweizen	Hafer
Im ursprünglichen Boden .	3,320	3,320	3,320	2,320
In der Aussaat	0,401	0,018	0,027	0,048
Ernte oberirdisch	0,684	0,237	0,234	0,261
Ernte, Wurzeln	0,175	0,068	0,042	0,226
Im Boden nach der Ernte	3,399	3,269	3,326	3,618
Zunahme des N	0,537	0,236	0,255	0,737

Es hat demnach bei allen vier Gattungen eine Zunahme des ursprünglich vorhandenen N stattgefunden; dieselbe ist sogar bei dem Hafer höher, als bei der Erbse. Wie aus der ersten Tabelle ersichtlich, hat sich jedoch auch bei diesem Vers. allein die Erbse als Pflanze bewährt, die für sich den N der Luft sammelt, die drei anderen Gattungen sind trotz der N-Zunahme des Bodens aus N-Mangel verkümmert. Es beweist dies:

1. Dafs die Erbsen (und jedenfalls alle Bakterienknöllchen tragenden Pflanzen) in bezug auf N-Aufnahme thatsächlich eine vollständig isolierte Stellung einnehmen und nicht nur gradweise von den knöllchentragenden Pflanzen verschieden sind;
2. dafs die Nichtleguminosen nicht selbst den N aufgenommen haben, der zur Bereicherung des Bodens führte. Dieser Vorgang vollzieht sich im Boden selbst dadurch, dafs gewisse Bodenbakterien den N der Luft assimilieren können. (Landw. Ver.-Stat. 45. 155—59.)

SACHSSE.

Emilio Cavazzani, *Umwandlung des Glykogens in Glukose*. Ob diese Umwandlung durch ein besonderes Ferment oder durch eine besondere Thätigkeit des Protoplasmas der Leberzellen bewirkt wird, darüber sind die Meinungen sehr verschieden. Die Verss., welche Vf. angestellt hat, sprechen mehr für die zweite Möglichkeit, also für eine besondere protoplasmatische Thätigkeit ohne Abscheidung eines l. Fermentes. (Annali Chim. Farm. 20. 161—68. September.)

SACHSSE.

A. Kossel u. Albert Neumann, *Darstellung und Spaltungsprodukte der Nucleinsäure (Adenylsäure)*. Vf. gingen bei ihrer Unters. namentlich von der aus Thymusdrüsen gewonnenen *Adenylsäure* aus, deren Darst. bereits früher (94. I. 40. 1158) angegeben, jetzt von den Vf. ausführlich mitgeteilt wird. Bei Einw. von 20%iger Schwefelsäure bei 150° wird die Adenylsäure gespalten, und als Prodd. findet man: 1. *Thymin*, 2. eine neue Base, *Cytosin*, 3. *Lävulinsäure*, 4. *Ameisensäure*, 5. *Ammoniak*, 6. *Phosphorsäure*. Auch die Entstehung des Thymins ist bereits früher in den oben zitierten Abhandlungen beschrieben worden. Das *Thymin* entsteht auch bei der Spaltung der Nucleinsäure der Hefe und solcher aus der Milz des Rindes. Das Thymin krystallisiert und hat in reinem Zustande die der Formel $C_8H_{10}N_2O_2$ entsprechende Zus. Frühere Resultate, die zu der Formel $C_{12}H_{18}N_4O_6$ führten, sind wahrscheinlich dadurch zu erklären, dafs das Thymin mit irgend einer anderen Substanz in konstantem Verhältnis zusammenkrystallisiert.

Das bei der Spaltung der Nucleinsäure ebenfalls auftretende basische *Cytosin* wird durch Phosphorwolframsäure abgeschieden. Die Base kann in grossen Krystallen mit Krystallwasser krystallisieren, deren Zus. der Formel $C_{11}H_{18}N_4O_4 \cdot 5H_2O$ entspricht. Die Salze krystallisieren ebenfalls gut. Die Bildung der *Lävulinsäure* zeigt endlich an, dafs in der aus Thymus dargestellten Adenylsäure eine Kohlehydratgruppe vorhanden ist. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 2215—22. 24/9. [23/7.])

SACHSSE.

F. W. Tunnicliffe, *Der Einfluß des Natriumoxalats auf die durch Hitze und Alkohol erzeugte Koagulation des Blut- und Eiereiweisses*. Vf. machte sich eine ganz

klare Eiweißlösung, teilte dieselbe in zwei Hälften und erhitze die eine mit einer bestimmten Menge einer 1%igen Lsg. von Na-Oxalat, die andere mit derselben Menge W. Die Oxalat enthaltende Lsg. wurde bald milchartig, während die andere klar blieb. Vf. koagulierte dann gleiche Mengen dieser beiden Lsgg. und bestimmte die Koagulationsmenge. Der Erfolg war der, daß, während in der mit Na-Oxalat nicht versetzten Lsg. eine deutliche Koagulierung bis zu deren Undurchsichtigkeit eintrat, in den Oxalatlsgg. nur milchige Trübungen erschienen. Zusatz von CaCl₂ zu den mit Oxalat behandelten Eiweißlsgg. stellen die Koagulationsfähigkeit wieder her. Die einfache Eiweißlsg. und die mit CaCl₂ versetzte oxalierte Eiweißlsg. zeigten immer die gleiche Koagulationsfähigkeit, während die oxalierte Lsg. ohne CaCl₂ entweder keine Koagulationsfähigkeit oder nur eine sehr geringe zeigte. Die Verss. zeigten, daß die auf Zusatz von Oxalat eintretende, wenn auch nur teilweise Bindung des in dem Eier- und Bluteiweiß enthaltenen Kalkes einen ausgesprochenen Einfluß auf die von einem bestimmten Gewicht Eiweiß erzeugte Koagulierung hat, die Verss. zeigen aber auch, daß dieser Einfluß beim Eiereiweiß stärker ausgesprochen ist, als beim Bluteiweiß. (Centr.-Bl. f. Physiol. 8. 387—91. 8/9. London. St. Bartholomäushospital.)

SACHSSE.

Johannes Bock, *Dissociationskurven des Kohlenoxydhämoglobins*. Die Verss., die sowohl bei Zimmer- als bei Körpertemperatur ausgeführt wurden, sind mit BOHR's Absorptiometer angestellt. Das verwendete Hämoglobin ist teils aus Hundeblood, teils aus Ochsenblood dargestellt. Als Beispiel der Abhängigkeit der aufgenommenen CO-Menge von dem Drucke giebt Vf. die folgenden zwei Verss., in welchen die physikalische Absorption (im Lösungswasser) derjenigen des reinen W. gleichgestellt ist. *T* bedeutet die Temperatur des Verss., *mm* den Druck des CO in Millimetern, *ccm* die Kubikzentimeter, die pro Gramm Hämoglobin bei 0° und 760 mm absorbiert werden:

Ochsenhämoglobin			Hundehämoglobin		
Temperatur	Millimeter	Kubikzentimeter	Temperatur	Millimeter	Kubikzentimeter
19,8°	0,25	0,55	37,6°	0,22	0,27
19,7	0,44	1,00	37,6	0,57	0,75
19,7	5,66	1,22	37,6	10,78	1,19
19,7	23,67	1,23	37,6	92,17	1,22
19,7	115,19	1,24	19,7	87,80	1,26

Es geht hieraus deutlich hervor, daß die Dissociationskurven des CO-Hämoglobins bei niedrigen Drucken sehr jäh emporsteigt, bis zu einem Werte von 0,6 bis 0,9 mm; von hier ab steigt die Kurve sehr allmählich mit zunehmendem Drucke. Vf. hat diese Verhältnisse durch die Zeichnung der betr. Kurve veranschaulicht. (Centr.-Bl. f. Physiol. 8. 385—87. 8/9. Kopenhagen. Physiol. Inst.)

SACHSSE.

Giusto Pasqualis, *Absorption u. Elimination der Glycerinphosphorsäure*. Das Calciumglycerinphosphat wird leicht verdaut und geht schnell in den Kreislauf über. Auch neutrales Ca-Phosphat wird verdaut, indes schwerer, und es geht langsamer in den Kreislauf über. Die Glycerinphosphorsäure geht wenigstens zum größten Teil als solche in das Blut und wird in Form von Phosphorsäure durch den Harn ausgeschieden. In irgend einem Organe erfolgt also die Zers. der Glycerinphosphorsäure in Orthophosphorsäure u. Glycerin. Jedenfalls wird sich die Glycerinphosphorsäure von großem therapeutischen und physiologischen Wert erweisen. (Annali Chim. Farm. 20. 145—54. September.)

SACHSSE.

C. Schaumann, *Über den Einfluss des Sulfonals und Trionals auf den Stoffwechsel beim Menschen.* Weder das Trional, noch das Sulfonal in sehr großen Dosen beeinflussen irgendwie den Stoffwechsel; die N-Ausscheidung in beiden Perioden fällt genau zusammen mit den Werten der Tage, an denen die Präparate nicht gebraucht wurden. Hier betrug sie 13,7—14,2 g pro Tag, an Sulfonaltagen 13,5 bis 14,5 g, an Trionaltagen 13,8—14,2 g. Beide Verbb. üben demnach keinen nachteiligen Einfluss auf den Organismus aus, so daß sie in dieser Beziehung einen Vorzug vor dem Chloral haben, abgesehen davon, daß dem Chloralhydrat auch noch schädigende Wirkungen auf das Herz u. die Gefäße zukommen. (Therap. Monatsh. 8. 383—84. Med. Polikl. Prof. MERING. Halle.)

PROSKAUER.

John Gordon, *Zur Kenntnis des Piperazins.* Das Piperazin wird im Körper nicht vollständig oxydiert und kann im Urin nachgewiesen werden. Zum Nachweis versetzt man den Urin mit konz. Na_2CO_3 -Lsg., filtriert, säuert das Filtrat mit HCl an und fällt mit Kaliumwismutjodid. Man filtriert schnell und rührt das Filtrat mit dem Glasstabe tüchtig, wobei die roten Flocken der Verb. des Piperazins mit dem Wismut entstehen. 1%ige Piperazinlsg. im Urin besitzen, wenn die Temperatur während der Versuchszeit auf 39°C . gehalten wird, die Fähigkeit, einen großen Teil eines in die Lsg. gebrachten Harnsteinstückes zu lösen. Mit der Stärke der Konzentration an Piperazin nimmt dieses Lösungsvermögen zu, trotzdem überragte der Effekt stärkerer Piperazinslsgen im Urin denjenigen der schwächeren Lsg. nicht in dem erwarteten Maße. Das Lösungsvermögen war unter gleichen Verhältnissen ein weit größeres, als das der anderen untersuchten Substanzen (Borax, Lithiumcitrat, Na_2CO_3 , Kaliumcitrat). Sowohl schwache, als starke Piperazinslsg. im Urin gaben dem ungel. zurückbleibenden Teile des Harnsteinstückes eine weiche, bröckelige oder breiige Beschaffenheit, was die genannten Salze nicht thaten. (Brit. Med. J. 1894. 22/6.; Therap. Monatsh. 8. 360—61.)

PROSKAUER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

J. Uffelmann, *Selbstreinigung der Flüsse.* Bei dieser sind folgende wirksame Faktoren zu berücksichtigen: 1. die mehr oder weniger schnelle Ausfällung der organischen und mineralischen Suspensionen am Grunde des W.; 2. die Verd. durch das W. der Zuflüsse und des Grundwassers; 3. die Wasserpflanzen jeder Art u. die Infusorien, welche die organischen Stoffe aufzehren; 4. die Oxydation der organischen Stoffe durch den Sauerstoff, mit dem das W. unaufhörlich aufs neue in Berührung kommt; 5. die Mikroorganismen, welche die organische Materie zers. und in einfache Verbb. überführen; 6. das Sonnenlicht, das die Oxydation begünstigt und die Mikroorganismen tötet; 7. die Bildung und Ausfällung unl. Mineralstoffe, wie der Metallsulfide, der Humuskörper durch Thon, Al-Sulfat und Al-Hydroxyd. — LOEW behauptet, daß zumal der Euglena viridis und den Fadenalgen eine organ. Materie zers. Wirkung zukomme. Vf. bestreitet dies auf Grund eigener Verss. und zeigt, daß diese Algen überhaupt nur in schwach verunreinigtem W. leben können. (Rev. intern. falsific. 7. 208.)

HEFELMANN.

Carl Günther, *Über die Untersuchung des Stralauer Rohwassers auf Cholera- und Typhusbakterien.* Vf. hat angesichts der der Stadt Berlin im Herbst 1892 drohenden Cholera-gefahr das Wasser aus der Spree an der Stelle, wo das Stralauer Wasserwerk seinen Bedarf bezieht, auf Cholerabakterien täglich untersucht. Die Methode der Unters. bestand darin, daß etwa $\frac{1}{10}$ ccm des zu untersuchenden W. mit ca. 10 ccm geschmolzener Gelatine gemischt, in Schälchen ausgebreitet zur Kolonienentwicklung bei 21° gehalten wurde. Später kam noch die Peptonwassermethode zur

Anwendung (93. II. 88). Es wurden keine Cholera-Bakterien gefunden, wohl aber der *Vibrio aquatilis* (der für die Hygiene keinerlei Interesse besitzt) entdeckt. Interessant ist die Mitteilung, daß der *Vibrio Berlinensis* (94. I. 166) sich aus einem Gemisch mit KOCH'schen Cholera-Vibrionen ans W. durch die Peptonvorkultur nicht wieder gewinnen läßt, sondern es werden stets nur die letzteren gefunden.

Die Unters. auf Typhusbacillen geschahen nach einem Verf., dessen Anwendung die erhaltenen Mißerfolge von vornherein erklären. (Es giebt bekanntlich noch keine Methode, um Typhusbacillen im W. zu diagnostizieren); es wurde nämlich eine kleine Menge des Wassers (!) in geschmolzener Gelatine verteilt und das Gemisch in Schälchen ausgegossen. Aus den entwickelten Kolonien wurden die typhusähnlichen herausgesucht u. in Gärungskölbchen mit Traubenzuckerbouillon geimpft. In keinem Falle kam es zur Entwicklung der isolierten Bakterien; dadurch sind Typhusbacillen ausgeschlossen. Auf diese Weise wurden drei typhusähnliche Wasserbakterien isoliert, deren Beschreibung durch DEL RIO erfolgen wird. (Arch. Hyg. 21. 96—99. Hyg. Inst. Berlin.) PROSKAUER.

Carl Günther und F. Niemann, *Bericht über die Untersuchung des Berliner Leitungswassers in der Zeit vom November 1891 bis März 1894*. Diese Unters. bilden die Fortsetzung analoger Veröffentlichungen von WOLFFHÜGEL (85. 755), PLAGGE und PROSKAUER (87. 1465) und PROSKAUER (90. II. 824; 93. II. 225). Die Schlüsse sind die nämlichen, welche der Unterzeichnete früher aus seinen Ergebnissen gezogen hat. Neu sind die Analysen des Wassers aus dem Müggelsee, welches das neue Berliner Filterwerk (bei Friedrichshagen) durch Sandfiltration reinigt. Von diesem Werke ist jetzt nur ungefähr die Hälfte (22) der Filter mit je 2330 qm Filterfläche in Betrieb; die Leistungsfähigkeit beträgt 90 000 cbm W. pro Tag. Das rohe Müggelseew. enthält durchschnittlich 1784 (Minimum 22, Maximum 4600) Keime im Kubikzentimeter u. nähert sich seiner Zus. nach dem Spreewasser, nur daß die Oxydierbarkeit u. der Rückstand niedriger liegt, als bei diesem. (Der Müggelsee bildet eine mächtige Ausbuchtung der Spree vor ihrem Eintritt in das stark bebaute Ufergeländer von Köpenick bis Berlin.) (Arch. Hyg. 21. 63—95. Hyg. Inst. Berlin.) PROSKAUER.

E. Wernicke, *Beitrag zur Kenntnis der im Flußwasser vorkommenden Vibrionenarten*. Vf. beschreibt eine Anzahl von Vibrionen, die im W. der Havel und Elbe gefunden wurden und Eigenschaften besaßen, welche den Cholera-Bacillen eigen sind (Choleraertrk., Tierpathogenität). Sie lassen sich aber durch ihr Wachstum auf der Gelatineplatte (Kolonieenform) sofort von den echten Cholera-Bacillen unterscheiden. (Arch. Hyg. 21. 167—97. Hyg. Inst. Berlin.) PROSKAUER.

H. Beckurts, *Über Milchsterilisation und über die Fettausscheidung aus sterilisierter Milch*. Die in einer Braunschweiger Molkerei nach dem Verf. von FLAAEK (93. I. 706) hergestellte sterilisierte Milch stammt von 350—400 Kühen (von drei großen Gütern) her. Die in den Morgenstunden gemolkene Milch gelangt möglichst rasch in die Molkerei, um zunächst durch Zentrifugieren von den Schmutzteilen u. dgl. befreit zu werden. Durch diese Manipulation gehen nur sehr geringe physikalische und chemische Veränderungen vor; D., Fett und Trockenrückstand nehmen etwas ab, dagegen wird die Zahl der Mikroorganismen schon um ca. $\frac{1}{4}$ verringert. Alsdann wird die Milch im Wasserdampf auf 102—103° erhitzt u. unter fortwährendem Umrühren, das die Fettausscheidung verhüten soll, auf zuvor sterilisierte Flaschen mit Patentverschluß gefüllt; diese werden dann auf 100° erwärmt, geschlossen und 2 Stunden 102—103° C. heißen Wasserdämpfen ausgesetzt. Die Milch kommt nicht eher in den Handel, bevor nicht die bakteriologische Unters. ihre sterile Beschaffenheit dargethan hat. Spezielle während u. nach dem Sterilisieren ausgeführte Arbeiten bilden die Kunstgriffe, um die Abscheidung des Rahms u. das Ausschmelzen des Butterfettes zu vermeiden, sie werden als Geheimnisse betrachtet.

Die sterilisierte Milch unterscheidet sich von der einfach zentrifugierten besonders dadurch, daß das Albumin teilweise in Pepton umgewandelt ist; sie wurde vom Vf. in der Regel keimfrei befunden. (Im Jahre 1892 wurden bei täglicher Untersuchung nur fünf, im Jahre 1893 sechs nicht sterile Flaschen konstatiert.) Die Farbe u. der Geschmack waren nicht verändert; eine Abscheidung von Fett, wie sie RENK (93. II. 695) bei mancher sterilisierten Milch beobachtet hat, konnte Vf. bei der FLAACK'schen Dauermilch nicht sehen. Statistische Erhebungen thaten ferner dar, daß diese Milch den Säuglingen Braunschweigs recht gut bekommt. Vf. rühmt an der Milch noch die Gleichmäßigkeit der Zusammensetzung. (Apoth.-Ztg. 9. 658—60. 22. Hauptvers. D. Apoth.-Ver.) PROSKAUER.

Hittcher, *Versuche über das Verbuttern von Rahm, welcher mit Salzsäure angesäuert wurde.* Diese Verss. wurden zur Prüfung des C. FR. MÜLLER'schen Rahmsäuerungsverfahrens angestellt. Auf 100 Pfd. Rahm wurden 276 ccm HCl (27,6%,ig) zugesetzt; der Rahm wurde z. Tl. pasteurisiert z. Tl. nicht pasteurisiert verwendet. Es wurde der Verlauf des Butterns bei verschiedenen Temperaturen, die Ausbeute an Butter und Buttermilch und die Eigenschaften der erhaltenen Butter bestimmt. Das Verf. bietet nach Vf. fraglos mancherlei Vorteile. (Milch-Ztg. 23. 425—27. Kleinhof-Tapiau.) PROSKAUER.

Wassergehalt der hannoverschen Butter. Vom Oktober 1893 bis Juni d. J. wurden in der landwirtschaftlichen Versuchstation Hildesheim u. Hameln 145 Butterproben auf ihren Wassergehalt untersucht, wovon 74 Molkereibutter, 39 Bauernbutter und 32 ostfriesische Tonnenbutter waren. Die Resultate waren folgende:

20%, W. und darüber hat	1 Probe	=	0,7 %	aller Proben
18—19,9%, Wasser hatten	2 Proben	=	1,4 „ „ „	
16—17,9 „ „ „	21 „	=	14,49 „ „ „	
14—15,9 „ „ „	44 „	=	30,34 „ „ „	
12—13,9 „ „ „	50 „	=	34,48 „ „ „	
10—11,9 „ „ „	16 „	=	11,03 „ „ „	
8— 9,9 „ „ „	9 „	=	6,21 „ „ „	
unter 8 „ „ „	2 „	=	1,40 „ „ „	

Der mittlere Wassergehalt betrug 14,06%. (Hannov. land- u. forstw. Ztg. 1894; Milch-Ztg. 23. 575.) PROSKAUER.

Th. J. Klaverweiden, *Das Blauwerden des Käses.* Blauer Käse kommt zwar in allen Jahreszeiten vor, am häufigsten jedoch im Frühling u. Herbst. Der Fehler wird durch eingeführte eisenhaltige Körperchen hervorgerufen. Während normaler Käse 0,0092—0,0112% Eisen enthält, fanden sich in den blauen Körnern 0,68% Eisen. Vf. hält die blauen Körner für Schwefeleisen, hervorgerufen durch die bei der Reifung eintretende Entwicklung von H₂S und dessen Einwirkung auf das Eisen des Käses. Das letztere gelangt entweder durch Benutzung von stark eisenhaltigem W. oder von eisernen, mit Rostflecken versehenen Gerätschaften in das Käsematerial. (Milch-Ztg. 23. 540—42. 558—60.) PROSKAUER.

F. Schaffer, *Fälschungen in der Schweiz.* Als verfälscht oder verdorben wurden befunden: Bier, Spirituosen, Brot, Butter, Kakao, Kognak, Essig und Essigessenz, Fleischextrakt, konservierte Früchte, Honig, Kaffee u. Kaffeesurrogate, Käse, Kirchschnaps, Mehl, Milch, Gewürznelkenpulver, gemahlener Pfeffer, Fruchtweine, Rum, Safran, Speiseöle, Thee, Wein, Wurst, Zucker, Küchengeschirre. — *Milch* wurde infolge der hohen Butterpreise des Jahres 1893 besonders häufig entrahmt zu Markte gebracht. — *Butter*: mit Margarine gefälscht. Im Berner Kanton besteht eine Verordnung vom 19. Mai 1890 zu Recht, nach der Speisefette, welche als Kunstbutter

feilgeboten werden, mindestens 20% Naturbutter enthalten müssen. — *Speiseöle*. Olivenöl war meist mit Sesamöl verfälscht. — *Wein*. Zur Gallisierung u. Petiotisierung stark verd. Weine werden folgende Präparate empfohlen:

	Zum Gallisieren	Zum Petiotisieren
A. Volumprocente	6,2	3,6
Extrakt pro Liter Gramme	364,4	426,7
Weinsäure	285,0	341,0
Asche	1,6	3,0
Farbstoff	vorwiegend Karamel vorwiegend Karamel	

Rotwein war aus Kognakdestillationsrückstand durch künstliche Zusätze hergestellt worden und enthielt 7,31% Extrakt bei 0,35% Asche und 14,5% A. — Die Analysen echter Weißweine vom Pays de Vaud werden angeführt. *Thee*: vermischt mit erschöpften Theeblättern und mit Mineralstoffen beschwert. — *Kaffee*: in Genf ist vor einigen Jahren eine Fabrik künstlicher Kaffeebohnen aus Eicheln eingerichtet worden, deren Prodd. mit echtem Kaffee vermischt werden. (Rev. intern. falsific. 7. 196—99. Bern. Kantons-Lab.) HEFELMANN.

F. Niemann, *Die wichtigsten Verfälschungen der menschlichen Nahrungs- und Genußmittel und deren Nachweis*. In einer übersichtlichen Zusammenstellung behandelt Vf. die Verfälschungen von Kuhmilch, Butter, Käse, Fleisch, Wurst, Räucherwaren, Seefischen, Kaviar, Mehl, Konserven, Honig, Thee, Kaffee, Kakao, Pfeffer, Vanille, Safran, Wein u. Bier und erklärt die gewöhnlichen, bereits bekannten Methoden des Nachweises dieser Verfälschungen. Die Arbeit erhebt keinen Anspruch auf Vollständigkeit und verweist die Interessenten auf die Lehrbücher. (Fortschritte der öffentl. Ges.-Pflege 3. Heft 4 u. 5; Sep. v. Vf. [1—15.]) FROMM.

Analytische Chemie.

D. Sidersky, *Neuer Apparat für die Mafsanalyse*. (Z. anal. Chem. 33. 438—40. — C. 94. II. 531.) ARENDT.

B. Reinitzer, *Beiträge zur Mafsanalyse*. I. Über Indikatoren. Vf. zieht in der Alkali- und Acidimethode Lackmus allen anderen Indikatoren vor. Um jedoch scharfen Farbenwechsel zu erhalten, müssen die zu titrierenden Fll., sowie die Mafsfüssigkeit absolut frei von CO₂ sein. Das Lackmusextrakt enthält ziemlich viel Alkalicarbonat; es muß deshalb in der Weise hergestellt werden, daß man den klaren Auszug zum Sieden erhitzt und tropfenweise konz. HCl zusetzt, bis die deutlich weinrote Färbung bestehen bleibt. Dann läßt man auskühlen u. setzt ungefähr das gleiche Volum starken A. zu. Zur Aufbewahrung empfiehlt Vf. ein weithalsiges Pulverglas, aus dem man die zur Titration erforderliche Menge mittels einer Glasröhre heraushebt, die fest in der Bohrung eines nur lose sitzenden Korkes steckt u. mit einem Wattebausch verschlossen ist. Methylorange ist nach Ansicht des Vfs. viel weniger empfindlich als Lackmus. Während letzteres in 250 ccm einer kohlen-säurefreien Fl. mit einem Tropfen $\frac{1}{10}$ -Normalsäure oder -alkali sofort unzweideutig Bk. giebt, muß man bei Anwendung von Methylorange 2—3 Tropfen Normalsäure und 20—30 Tropfen $\frac{1}{10}$ -Normalsäure zugeben, um in 250 ccm-Fl. von rein hellgelb zu deutlich zwiebelrot zu gelangen. (Ref. muß diese Behauptung aus eigener Erfahrung entschieden bestreiten, obwohl er die Lackmustinktur dem Methylorange, wo es angeht, ebenfalls vorzieht. Bei einiger Übung des Auges ist aber, selbst in verdünnteren Fll., der Farbumschlag mit Methylorange weit schärfer, als Vf. angiebt!)

Die Empfindlichkeit des Lackmus nimmt mit steigender Erwärmung der zu titrierenden Flüssigkeit ab. Dasselbe gilt auch für Phenolphthalein und ganz besonders für Methylorange, was seine Ursache in einer mit der Temperatur zunehmenden Dissoziation der Verbindung von Indikator mit Alkali, resp. Säure haben dürfte. Nach allem charakterisiert sich das Methylorange als der am wenigsten empfindliche Indikator.

II. Darstellung und Verwendung von reinem Natriumcarbonat als Urmafs für die Säure- und Alkalimessung. Das zur Darst. von reinem Natriumcarbonat verwendete sog. reine Bicarbonat des Handels ist neuerdings manchmal mit einem feinkörnigen, schweren schwarzen Sand verunreinigt, welcher aus Eisenoxiden besteht. Auch Verunreinigungen durch feine Holzfasern sind nicht selten. Zur Reinigung des käuflichen Bicarbonates wird dasselbe in W. von 80° eingetragen, solange Leg. eintritt. Es entweicht dabei ca. $\frac{1}{2}$ der gesamten CO_2 . Die Fl. wird durch einen Warmwassertrichter filtriert und abgekühlt. Dabei scheidet sich ein Gemenge von Natriumbicarbonat u. des Doppelsalzes $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ (künstliche Trona) grobkrySTALLINISCH ab. Dasselbe wird durch einen Platinkonus abgesaugt, mit kleinen Mengen k. Wassers gewaschen und durch Erhitzen in einer Platinschale zersetzt. Vorteilhaft wendet man zur Bereitung der Leg. des Bicarbonates Bechergläser aus Jenaer Apparatenglas an. (Noch besser natürlich Geräte aus Platin oder Silber.) Zum Gebrauch wird die Soda in dünner Schicht in einem Porzellantiegel erhitzt u. warm in das Wägegläschen gebracht. Zur Titerstellung der Säuren wird die Soda in einem 800 ccm fassenden Kolben aus Jenaer Glas mit 300 ccm W., einigen Tropfen Lackmusleg. und so viel der N.-Salzsäure versetzt, daß die Fl. eben ziebelrot erscheint, worauf man etwa 8 Min. kocht, um die CO_2 auszutreiben. Der Kolben wird dann möglichst stark und schnell abgekühlt, worauf man mit Alkali zurücktitriert. Das Abkühlen ist beim Arbeiten mit Soda und Normalsäuren nicht unbedingt nötig, dagegen bei $\frac{1}{10}$ -Normalflüssigkeiten u. bei der Titration von NH_3 unentbehrlich. Statt Normalsalzsäure soll man nicht Schwefelsäure zum Stellen verwenden, da erstere einen viel schärferen Farbenwechsel giebt. Weitere Ausführungen des Vfs. beziehen sich auf das Ablesen der verbrauchten Mafsflüssigkeiten an der Bürette. Für genaue Ablesungen darf die Temperatur nicht außer Acht bleiben. (Schluß folgt.) (Z. angew. Ch. 1894. 547—54. 15/9.) MEYER.

F. Glaser, Zur Bestimmung der Phosphorsäure nach der Citratmethode. Die Best. der Phosphorsäure nach der Citratmethode schließt zwei Fehlerquellen ein, wenn man nur einen geringen Überschufs von Magnesiamischung anwendet: es bleibt ein Teil der Phosphorsäure in Leg., u. ein anderer Teil verflüchtigt sich — wenigstens bei verhältnismäfsig grofsen Mengen des Nds. — beim Glühen. Die Erklärung dieser Beobachtung liegt darin, daß in Ggw. von Ammoniumcitrat Chlormagnesium zum Teil in Magnesiumcitrat und Chlorammonium umgesetzt wird; ist dann verhältnismäfsig viel Chlorammonium vorhanden, so ist Gelegenheit zur Bildung von $\text{Mg}(\text{NH}_4)(\text{PO}_3)_2$, gegeben, einer Verb., die zunächst in $\text{Mg}(\text{PO}_3)_2$, u. bei weiterem Glühen unter Verlust von P_2O_5 in $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ übergeht. Eine praktische Bedeutung für die Best. der P_2O_5 in den gewöhnlichen Düngemitteln haben diese Fehlerquellen nicht. Durch die Ggw. der Kalk- und Eisensalze wird auch bei hochprozentigen Phosphaten und Anwendung von 25 ccm Magnesiamischung die Flüchtigkeit der P_2O_5 so weit vermindert, daß sie nicht ins Gewicht fällt. Wendet man 25 ccm einer etwas verdünnteren Magnesiamischung an, als die für die Citratmethode vorgeschriebene, so werden die Resultate auch bei Eisen und Kalk enthaltenden Phosphaten gleich sehr ungenau, obgleich die zugeführte Menge Magnesia theoretisch zur Fällung genügen würde, aber auch bei Benutzung der konventionellen Leg. (25 ccm) sind nur dann gleichmäfsige Resultate zu erzielen, wenn der Nd. nach der Fällung u. während des

Stehenbleibens energisch aufgeführt wird. (Z. angew. Ch. 1894. 543—45. 15/9. Agrikulturchem. Versuchsstat. Pommritz.) MEYER.

Edmund Jensch, *Zur einheitlichen analytischen Untersuchung der Zinkerze*. Vf. giebt einige Erweiterungen zu den von FR. MEYER (S. 345) mitgeteilten Untersuchungsmethoden für Zinkerze und in der Zinkindustrie erzeugte Produkte. Für die Bewertung der zu untersuchenden Zinkerze ist durchaus nicht immer der Gesamtzinkgehalt derselben maßgebend. Bei sogen. „blendigen Galmeien“, hochgradig verwitterten Blenden, die zum Teil in Carbonat und Silikat übergeführt sind, wird z. B. nur der dem Carbonat und Silikat entsprechende Metallgehalt der Wertberechnung zu Grunde gelegt. Zur Bestimmung desselben wird das sehr fein verriebene Erzpulver mit etwa 200 ccm 25%ig. NH_3 dreimal je 10 Min. gekocht u. nach dem Erkalten werden die vereinigten Filtrate nach SCHAFFNER titriert. Als Indikator empfiehlt Vf. eine Lsg. von Eisenchlorid (1 : 20). Zur Oxydation des Eisens in Zink-erzen benutzt man vorteilhafter Wasserstoffsuperoxyd als Salpetersäure. Beim Zusatz von NH_3 fällt dann Eisen, Thonerde und Mangan zusammen aus. Übersteigt der Thonerdegehalt 5%, so ist mindestens eine dreimalige Lsg. des NH_3 -Nd. vorzunehmen, um ihn vollständig von Zink zu befreien. Die weiteren Ausführungen, welche sich auf die Art der Probenahme, besonders der neben Zinkoxyd auch metallisches Zink enthaltenden Materialien, wie Zinksalze, Abfallprodukte der Zinkwalzwerke, sowie der Gestellmassen der kaltegelegten Hochöfen erstrecken, entziehen sich der auszugsweisen Wiedergabe. (Z. angew. Ch. 1894. 541—43. 15/9.) MEYER.

C. Glaser, *Aufschließen von Pyriten mittels Natriumsuperoxyd*. Im Anschluß an die Vers. von HÖHNEL (94. I. 1141) wurde versucht, Pyrite durch Schmelzen mit einem Gemisch von Soda und Natriumsuperoxyd zu analysieren. Die Operation wird in einem Nickeltiegel ausgeführt. Bei Beginn der Schmelze muß schwach, zum Schluß bis zum wallenden Fluß erhitzt werden. Vor dem Ansäuern des Filtrates von der Schmelze ist mit etwas Bromsalzsäure zu kochen, weil sonst kleine Mengen Schwefel der Oxydation entgehen. Auf 0,5 g Pyrit sind 5 g Na_2O und 4 g Na_2CO_3 zu verwenden. Auch zur Bestimmung des Schwefels in Kiesabbränden läßt sich dieses Verf. bequem anwenden. Die WATSON'sche Methode giebt bei amerikanischen Pyriten, vermutlich wegen ihres hohen Silikatgehaltes, schlechte Resultate. (Chem.-Ztg. 1894. 1448. 19/9.) MEYER.

Benoit, *Über die Verwendung des Mohr'schen Calcimeters zur Bestimmung der officinellen Carbonate*. Der MOHR'sche Apparat, bei welchem das von der entwickelten CO_2 verdrängte Wasser gewogen wird, ist sehr geeignet zur schnellen Bestimmung der CO_2 in den officinellen Carbonaten. (J. Pharm. Chim. [5.] 30. 547—49.) HEFELMANN.

François, *Bestimmung des Quecksilbers bei Gegenwart von Jod* (vgl. 94. I. 410). Die J-Verbb. des Hg lassen sich, wie Vf. zeigt, leicht im festen Zustande elektrolysieren. Das Verf. ist anwendbar für alle Jodide, Oxyjodide des Hg und für die Jodide des Tetramerkurammoniums, ist auch für entsprechende Chloride u. Bromide verwendbar. — Ausführung: Als Elektrolyt ist zu verwenden eine Lsg. von 20 g NH_4NO_3 zu 100 ccm NH_3 -Fl. Man operiert in einem Pt-Tiegel von 30 ccm Inhalt, der mit dem — Pol verbunden wird. Als + Pol dient ein 1 mm dicker Pt-Draht, der nur 1 mm tief in die NH_3 -Fl. eintaucht, damit nur möglichst wenig Gas entw. wird. Als Stromquelle dienen zwei Bunsenelemente. Man wägt in den Pt-Tiegel 0,5 g festes Hg-Jodid ein, fügt dann 20 ccm der ammoniakal. Fl. hinzu u. läßt den Strom hindurchgehen. Bei sehr Hg-reichen Verbb. rührt man von Zeit zu Zeit mit dem Glasstabe um. Nach 4 Stdn. ist die Zers. vollständig, und das Hg hat sich als glänzender Überzug auf dem Tiegelboden abgeschieden. Man hebert den größten Teil der NH_3 -Fl. in eine Porzellanschale ab, ersetzt diesen durch eine gleiche Menge

frischer NH_3 -Fl. und läßt diese $\frac{1}{2}$ Stunde im Tiegel. Darauf hebert man wiederum ab und ersetzt die Fl. durch W., beläßt dieses $\frac{1}{2}$ Stunde im Tiegel und setzt diese Waschungen mit W. fort, darauf mit A. und Ä., läßt im Exsikkator trocknen und wägt Tiegel samt Hg. Bei genauen Vers. wägt man die + Elektrode vor u. nach dem Versuch, um einen Verlust derselben zu berücksichtigen. — Die Waschwässer sind stets Hg-frei und geben mit konz. NaOH-Lsg. keine Fällung. Zu den Waschwässern setzt man 30 ccm konz. NaOH-Lsg., erhitzt gelinde bis zum Verjagen des NH_3 , säuert schwach mit verd. HNO_3 an, entfärbt das ausgeschiedene J durch tropfenweisen Zusatz von SO_2 -Lsg. und fällt mit AgNO_3 -Lsg. (J. Pharm. Chim. [5.] 30. 249—54.)

HEFELMANN.

P. Jannasch u. E. Rose, Metalltrennungen in alkalischer Lösung durch Wasserstoffsuperoxyd. I. *Trennung von Wismut und Zink.* Die beiden Metalle werden in salpetersaurer Lsg. in eine ammoniakalische Superoxydlsg. hineingegossen, wobei ein fahlgelber, flockiger Nd. von Wismuthsuperoxyd entsteht, der auf einem Filter gesammelt und nach dessen vorsichtiger Veraschung schließlich als Wismutoxyd gewogen wird. Das ammoniakalische Filtrat von der Wismutfällung wird eingedampft, der Rückstand wird zur Verjagung der Ammoniaksalze vorsichtig gegläht, wieder in W. unter Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure gelöst und wie üblich mit Na-Carbonat gefällt. — II. *Trennung von Wismut und Nickel.* Die Trennung wird genau so ausgeführt, wie bei Wismut und Zink. Statt des Wasserstoffsuperoxyds haben Vf. bei diesen Metalltrennungen die Anwendung von überschwefelsaurem Ammon versucht, haben aber dabei keinerlei Vorteile, wohl aber mancherlei Nachteile feststellen können. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 2227—31. 24/9.)

SACHSSE.

Schönvogel, Über den Nachweis von Pflanzenölen. Verfälschungen von Butter mit Pflanzenölen werden folgendermaßen erkannt: Eine konz. Lsg. von Borax giebt mit tierischem Fett keine Emulsion; das Fett trennt sich scharf von der Lösung, während dieselbe, mit Pflanzenölen gemischt, Olivenöl ausgenommen, verschiedenartig emulgiert wird. — 2. Verschiedene Öle, mit Boraxlg. vermischt, erzeugen verschiedene Linimente. 3. 5 Tropfen Olivenöl mit 6 ccm Boraxlg. geben keine Emulsion. 4. Die BAUDOUIN'sche Zucker-Salzsäurereaktion ist irrtümlich, weil alle Öle und Fette die Zucker-Salzsäurelg. beim Anwärmen rot färben, während bei Zimmertemperatur auch Sesamöl keine Färbung giebt. 5. Frische, nicht geschmolzene Butter, sowie Milch, in einem Probirröhrchen mit Ätzkali erwärmt, erzeugt eine chlorophyllähnliche Färbung. Durch Erwärmen von 15—20 Tropfen nicht filtrierter Butter mit 6—10 ccm Kalilauge (1 : 3) läßt sich frische Butter von reiner Margarine unterscheiden. 6. Olein technischer Abkunft in künstlicher Butter kann durch Verseifung und Aufkochen derselben mit Kalilauge durch das Auftreten einer ziegelroten Farbe erkannt werden, welche nach 2—3 Stunden, oft auch nach 3—4 Tagen eintreten kann. (Chem.-Ztg. 1894. 19/9. Tiflis.)

MEYER.

G. Halphen, Beitrag zur Analyse des Schweinefettes. Zur Unters. des Schweinefettes auf Zusätze von Pflanzenölen zieht man in der Regel folgende Punkte heran: Jodzahl, Bromzahl und MAUMENÉ'sche Zahl. Die Ggw. von Baumwollsaamenöl wird sicherer erkannt, wenn man BECHT's Probe nicht bei dem Fette selbst, sondern nach MILLAU bei den Fettsäuren aus dem filtrierten Fette anstellt. Nach BOCKAIBY ist es außerdem vorteilhaft, die Jodzahl nicht vom Fett selbst zu nehmen, sondern von den flüssigen Fettsäuren, welche durch die Pb-Salze von den festen Fettsäuren getrennt werden können. WELMANS' Probe ist nur bei frischen Fetten entscheidend. ranzige, reine Schweinefette reduzieren ebenfalls WELMANS' Reagens. — Kokosnußöl erkennt man an der erhöhten Verseifungszahl, auch bei Ggw. von Baumwollsaamenöl Rindstalg oder Cottonmargarine, wie bereits ALLEN gezeigt hat. Schwieriger gestaltet sich der Nachweis von Rinde- oder Hammeltalg, deren Jodzahlen weit weniger

von denen reiner Schweinefette abweichen, als z. B. die Jodzahl von Baumwollsamööl.

Um ein besseres Bild über die Surrogate des Schweinefettes zu gewinnen, hat Vf. die festen und flüssigen Fettsäuren des Schweinefettes zu bestimmen und deren Jodzahlen gesondert zu ermitteln gesucht. Zur Trennung der festen und fl. Fettes. wird folgendes Verf. LEAR's eingeschlagen: In einen 250 ccm-Kolben bringt man 10 g Fettsäuregemisch und 200 ccm CS₂, löst durch Schütteln die Fettsäuren und fügt 5 g ZnO hinzu. Man verschließt hierauf den Kolben luftdicht und stellt ihn 6 Stdn. lang unter mehrmaligem Umschütteln hin, trennt dann das Lösl. vom Unl., wobei der Trichter stets bedeckt bleiben muß, u. wäscht mit CS₂ aus. Das Filtrat, ca. 350 ccm, wird im tarirten Kolben zunächst abdestilliert und dann nach einstünd. Trocknen bei 90° im Luftstrom getrocknet: l. Zinksalze. Diese sind bei reinen Schweinefetten, Rinderprefstalg, Hammeltalg und Gemischen derselben kaum bernsteingelb gefärbt, bei Gemischen aus Schweinefett und Cottonöl dagegen orangerot. Zur Zers. der l. Zn-Salze digeriert man dieselben mit 50 ccm N.-H₂SO₄ bis zur völligen Abscheidung der flüssigen Fettsäuren, die bei Ggw. von Cottonöl orange gefärbt sind. Man ergänzt die saure wässerige Leg. auf 200 ccm, filtriert und titriert 100 ccm des Filtrats mit N.-NaOH und Kongorot als Indikator zurück. Die Menge des ZnO in den l. Zn-Salzen, p , berechnet sich nach der Titration und dient zur Berechnung der flüssigen Fettsäuren in den l. Zn-Salzen: $100 - p \times \frac{63}{81}$. Da sich Zn mit Fett-

säuren unter Wasserverlust verbindet, so ist nicht p , sondern $p \times \frac{81-18}{81}$ von 100 abzuziehen. — Die unlösl. Zinksalze der festen Fettsäuren werden durch längeres Digerieren mit verd. HCl zersetzt und die abgeschiedenen festen Fettsäuren wie die flüssigen Fettsäuren zur Bestimmung der Jodzahl verwendet. — Resultate:

Natur des Fettes	Jodzahl der Gesamt-fettsäuren	Jodzahl der flüssigen Fettsäuren	Jodzahl der festen Fettsäuren	Lösliche Zn-Salze		Flüssige Fettsäuren	Feste Fettsäuren	Verseifungswert in Prozenten ZnO
				Prozente	Farbe			
Reines amerikanisches Schweinefett	63,5	91,95	28,83	64,7	bernstein-gelb	57,15	42,86	14,7
Reines französisches Schweinefett								
Amerikanisches Fett A	83,56	117,1	47,58	61,2	orange	53,86	46,14	15,4
Amerikanisches Fett B	83,56	114,04	48,56	63,06		55,60	44,4	15,2
Rinderprefstalg . . .	37,01	75,60	12,95	7,84	bernstein-gelb	6,80	93,2	15,2
Hammeltalg	37,84	80,26	17,52	35,2		31,44	68,56	14,5
Baumwollsamööl . .	102,36	129,03	49,53	78,15	orange	69,06	30,96	14,9

Diese Daten gestatten die Aufstellung von vier Gleichungen, von zwei für die angewandten Fettsäuren und von zwei für die flüssigen Fettsäuren. Bezeichnet man mit x und y die Gehalte an angewandten Fettsäuren des Schweinefettes und des Öles (unter der Annahme, daß dieses Cottonöl sei), und mit u und v die Gehalte an flüssigen Fettsäuren des Schweinefettes und Cottonöles, so ist einerseits:

$$\begin{aligned} x \times 0,2883 + y \times 0,4953 &= a \\ x + y &= 100, \end{aligned}$$

andererseits:

$$\begin{array}{rcl} u \times 0,9195 + v \times 1,2903 & = & 4 \\ u + v & = & 100. \end{array}$$

Würde man mit diesen Resultaten noch diejenigen der optischen Prüfung verbinden, so erhielte man noch zwei Gleichungen, welche erlaubten, annähernd folgende sechs Bestandteile zu ermitteln:

Gesamtsäuren vom Fett, Schweinefett und Cottonöl und flüssige Fettsäuren vom Fett, Schweinefett und Cottonöl. Das Nähere hierüber soll in einer folgenden Arbeit gebracht werden. (J. Pharm. Chim. [5.] 30. 241—47.) HEFELMANN.

J. von Schroeder, A. Bartel u. W. Schmitz-Dumont, Über Zuckerbestimmung und über die Zuckergehalte der Gerbmaterien, Gerbextrakte, Gerbebrühen, sowie des unbeschwerten lohgaren Leders. Alle Gerbmaterien enthalten neben gerbenden Stoffen eine gewisse Menge von Stoffen, welche FEHLING'sche Lsg. direkt reduzieren und nach ihrem ganzen Verhalten zu den Zuckerarten gehören. Die Natur dieser Zuckerarten ist noch nicht bekannt. Bei der Gärung der Gerbebrühen entstehen aus den Zuckerarten, wie KOHNSTEIN und später HÄNLEIN gezeigt haben, die für die Schwellung der Haut so wichtigen organischen Säuren. Bei einem vollständigen Brühengange, bei fortschreitender Gärung, verschwinden die Zuckerstoffe in demselben Verhältnis, wie die Säuren zunehmen, während der Gerbstoffgehalt im Laufe der Gärung nicht verändert wird. Wegen ihres verschiedenen Gehaltes an Zuckerarten besitzen Gerbebrühen aus verschiedenen Gerbmaterien eine sehr ungleiche Neigung u. Fähigkeit zur Säurebildung. Die Zuckerbestimmung hat daher für die gerberische Praxis großes Interesse. Dazu kommt noch, daß sowohl Gerbextrakte, wie auch Leder betrügerischerweise mit Zucker (Melasse) beschwert werden; namentlich Riemenleder wird mit unreinem Traubenzucker beschwert. Jedes normale, unbeschwerte Leder enthält übrigens, wie EITNER zuerst fand, zuckerartige Stoffe. Aus diesen Grunde kann nur die quantitative Zuckerbestimmung in Ledern dazu führen, reine Leder von durch Zucker verfälschten sicher zu unterscheiden.

1. Allgemeine Begründung der Methode der Zuckerbestimmung für gerberische Untersuchungen. KOHNSTEIN und F. SIMAND bedienten sich zur Ausfällung der Gerbstoffe merkwürdigerweise der Magnesia, statt des sonst üblichen Bleiessigs. Vff. zeigen nun durch umfangreiche Analysen, daß durch Magnesia stets Zucker mit niedergefallen wird, u. daß die sonst in der analytischen Chemie übliche Methode der Bleiessigfällung von Nichtzuckerstoffen in allen Fällen höhere Werte für Zucker ergibt. Entsprechend den Erfahrungen bei der Nahrungsmittelanalyse stellt es sich ferner heraus, daß es zur Erlangung gut vergleichbarer Zahlen richtig erscheint, den Bleiüberschuß vor der Zuckerbestimmung wieder zu entfernen, u. zwar durch Na_2SO_4 -Lsg. Durch besondere Unterss. wurde auch bewiesen, daß ein merklicher Verlust an Zucker durch die Bleiessigfällung nicht bewirkt wird, ein Resultat, das durch Erfahrungen auf anderen Gebieten bereits sicher gestellt worden ist.

Für gerberische Unterss., bei denen die Gerbstoffe stets durch reines Hautpulver entfernt zu werden pflegen, war es fernerhin wichtig, zu entscheiden, ob das Hautpulver Zucker absorbiere oder nicht. Es ergab sich, daß Hautpulver keinen Zucker absorbiert.

Bei der Zuckerbestimmung in Gerbmaterienlösungen genügt einmaliges Aufkochen mit überschüssiger FEHLING'scher Lsg. nicht (nach ALLIEN), das Maximum der Reduktion zu erreichen, es empfiehlt sich vielmehr, 30 Minuten lang zu sieden, weil bei dieser Kochdauer weitaus der größte Teil der Reduktion beendet ist und vergleichbare Resultate erlangt werden. Da nun die ALLIEN'sche Tabelle für Traubenzucker — auf welchen die Zuckerarten in der Gerberei passend bezogen werden — nur für einmaliges Aufkochen gültig ist, so haben Vff. für 30 Minuten lange Koch-

dauer eine besondere Tabelle aufgestellt, bezw. aus einer größeren Versuchsreihe selbst abgeleitet.

2. Spezielle Vorschriften für die Zuckerbestimmungen. Zu den Zuckerbestimmungen sind erforderlich folgende Lagg. 1. Kupferlag. nach ALLIHN. 69,2 g reines, kryst. Kupfervitriol im Liter. — 2. Alkal. Seignettesalzlösung nach ALLIHN. 346 g Seignettesalz u. 250 g KOH im Liter. — 3. Bleiessig Ph. G. III. — 4. Na_2SO_4 -Lag., äquivalent dem Bleiessig. — Ausführung: 200 ccm der passend konz. Lag. werden mit 20 ccm Bleiessig versetzt, nach 15 Minuten durch ein trocknes Filter filtriert und 100 ccm Filtrat mit 10 ccm Na_2SO_4 -Lag. versetzt und filtriert. Zur Zuckerbestimmung verwendet man bei größerem Zuckergehalt 25 ccm. In ein 200 ccm-Becherglas giebt man 30 ccm Cu-Lag., 30 ccm alkal. Seignettesalzlsg. und 60 ccm W. Man erhitzt die Fl. zum Sd., setzt 25 ccm Zuckerlag. zu, rührt um, beläßt die Fl. genau 30 Minuten im sd. Wasserbade und filtriert das ausgeschiedene Cu_2O auf einem Asbestfilter (im Röhrchen) mittels Saugpumpe ab, wäscht zuerst mit sd. W., zuletzt mit A. u. Ä. aus, glüht das Cu_2O zur Verbrennung der organischen Stoffe und reduziert es im H-Strome. Das Gesamtvolum der alkal. Cu-Lag. samt Zuckerlag. betrage stets 145 ccm.

Feste Gerbmateriale extrahiert man erst 2 Stunden im R. KOCH'schen Extraktionsapparat 88. 506 zu 1 l Fl., verwendet 300 ccm zur Gerbstoffbestimmung u. 300 ccm, die man auf 200 ccm eindampft, zur Zuckerbestimmung. Man verwendet zur Extraktion von:

Eichenholz, Kastanienholz und gebrauchten Loh	30 g
Eichenrinde, Fichtenrinde, Weidenrinde, Tannen- u.	
Lärchenrinde etc.	20 g
Quebrachholz, Sumach, Rove, Cajotarinde, Garouille,	
Canaigre	10 g
Myrobalanen, Valonea und Knoppeln	7—10 g
Mimosenrinde	5—10 g
Dividivi, Algarobilla und Trillo	5 g

Bei Gerbextrakten löst man 8—20 g auf 250 ccm auf: bei Fichtenextrakt 7,5 g Hemlockextrakt 15 g, bei fl. normalen Eichenholz- u. Kastanienholz-, festen u. teigförmigen Quebrachholzextrakten 20 g. Bei *Ledern* trocknet man 20 g des feinen Pulvers, extrahiert die Trockensubstanz zur Fettbestimmung mit CS_2 und zieht das entfettete Material 2 Stdn. im KOCH'schen Apparat zu 1 l aus. Das Extrakt wird zu 500 ccm konz., 200 ccm davon auf 100 ccm eingengt und zur Zuckerbestimmung verwendet. Zu diesen 100 ccm werden 10 ccm Bleiessig verbraucht, zu 40 ccm Filtrat vom PbSO_4 -Nd. 60 ccm FEHLING'sche Lag.

3. Resultate der Zuckerbestimmungen für feste Gerbmateriale. *Eichenjungrinde* mit mittlerem Wassergehalt von 13%, ergab, auf Traubenzucker berechnet, 1,75—3,46%, im Mittel 2,65% Zucker bei mittlerem Gerbstoffgehalt von 10,52%. — *Eichenholz* (mittlerer Wassergehalt 13%) 0,29—3,35% Zucker. Altholz hat weniger Zucker und Gerbstoff, als Jungholz, Reisig, Blätter etc. — *Garouille* (Wurzelrinde der Kermeseiche), mittlerer Wassergehalt 13%, 1,02% Zucker neben 25,39% Gerbstoff. — *Fichtenrinde* (14,5% W.) 3,53% Zucker neben 11,55% Gerbstoff. — *Fichtenreisig* (14,5% W.) 4,33% Zucker neben 5,68% Gerbstoff. — *Weidenrinde* (13% W.) 2,16% Zucker. — *Birkenrinde* (13% W.) 2,18% Zucker neben 9% Gerbstoff. — *Mimosenrinde* (14,5% W.) 0,91% Zucker neben 32% Gerbstoff. — *Cajotarinde* (15% W.) 1,6% Zucker neben 22% Gerbstoff. — *Borke der Aleppokiefer* (14,5% W.) 2,04% Zucker neben 20% Gerbstoff. — *Dividivi* (13,5% W.) 8,4% Zucker neben 41,5% Gerbstoff. — *Algarobilla* (13,5% W.) 8,23% Zucker neben 43% Gerbstoff. — *Myrobalanen* (13% W.) 5,35% Zucker neben 30% Gerbstoff. (Forts. folgt.) (DINGL. Pol. J. 293. 229—37. 252—60. Tharand. Forstakademie.) HEFELMANN.

Arthur Bornträger, *Würde sich mehr das kohlensaure oder das schwefelsaure Natrium empfehlen, wenn man nach der Ausfällung von Mosten und Weinen mit Bleiessig das Blei vor den Fehling-Soxhlet'schen Titrierungen beseitigen will?* Das schwefelsaure Natrium empfiehlt sich zu dem bezeichneten Zweck mehr, als die Soda, weil die Filtration des durch den Bleiessig hervorgebrachten Nds. bei seiner Anwendung unnötig ist, man also eine Filtration erspart, ferner weil seine Ggw. die Resultate der FEHLING-SOXHLET'schen Zuckertitrierungen in keiner Weise beeinflusst. Ausserdem büßen Invertzuckerlsgg., welchen Na_2SO_4 zugesetzt wird, beim Stehenlassen nichts von ihrem Reduktionsvermögen ein, und ebenso wenig beim Eindampfen. Die Benutzung der Soda kann dagegen zu fehlerhaften Resultaten führen, insofern, wie die Verss. des Vfs. zeigen, schon beim bloßen Stehenlassen in der Kälte durch Soda das Reduktionsvermögen konz. Invertzuckerlsgg. verringert werden kann, wenn auch der hierdurch bedingte Fehler bei verd. Legg. und Vermeidung eines größeren Überschusses von Soda unerheblich wird. Viel bedeutender aber ist die Zuckerzersetzung beim Eindampfen von Invertzuckerlsgg. mit Soda, so daß nach den mitgeteilten Versuchsreihen selbst bei der Analyse von Weinen mit nur 2% Zucker beim Verdampfen der Filtrate vom Bleiessig u. Sodaniederschläge die Resultate zu niedrig werden würden. Ausserdem läßt sich Bleisulfat besser filtrieren und auswaschen, als Bleicarbonat. Die in der Überschrift gestellte Frage muß also zu Gunsten des Natriumsulfates beantwortet werden. (Z. angew. Ch. 1894. 554—59. 15/9. Portici. R. Scuola. Sup. di Agricolt.)

MAYER.

Patente.

A. Leonhardt & Co., Mühlheim a. M., Darstellung eines blauen basischen Farbstoffes. Das Verf. ist eine Abänderung des Nilblauverfahrens (Patent Nr. 45 268), indem an Stelle der Salze des Mononitrosodiäthyl-m-amidophenols die des Mononitrosodimethyl-m-amidokresols ($\text{CH}_3 : \text{OH} : \text{N}(\text{CH}_3)_2 = 1 : 4 : 2$) mit α -Naphthylamin bei Ggw. eines indifferenten Verdünnungsmittels erwärmt werden und der gebildete Farbstoff durch Krystallisierenlassen und Abfiltrieren abgeschieden wird. Der Farbstoff färbt in rötlichblauen Tönen, sein Chlorhydrat und Sulfat sind — im Gegensatz zum Nilblau — ll. Die Darst. des Mononitrosodimethylamidokresols selbst muß bei Ausschluß jeder freien Mineralsäure geschehen. Nitrosiert man in der gewöhnlichen Weise in saurer Legg., so wird statt des gewünschten Körpers Dinitrosokresorcin erhalten. Am einfachsten vermischt man kalte wss. Legg. von salzsaurem Dimethyl-m-amido-p-kresol u. Natriumnitrit, wobei sich die freie Nitroverb. ganz allmählich als braunroter Nd. abscheidet. (Patentbl. 15. 631. DRP. 75 753. 12/1. 92.)

H. Weil, München, Darstellung von Tetramethyldiamidobenzhydrolexanid. Versetzt man eine alkoh. Legg. von Tetramethyldiamidobenzhydrol mit wss. Blausäure, so scheiden sich nach einigem Stehen Krystalle aus, deren Menge mit der Zeit zunimmt. Dieselben stellen ein Tetramethyldiamidodiphenylmethanexocyanid dar. In ähnlicher Weise wie freie Blausäure wirkt auch naszierende Blausäure. Die neue Substanz ist unl. in W., wl. in A. und schm. im reinen Zustande bei 124° . Löst man das Methanexocyanid in Eg. und fügt 1 Mol. Bleisuperoxyd hinzu, so erhält man eine intensiv grüne Fl., aus welcher nach dem Verd. mit W. durch Kochsalz blauviolette Kryställchen mit gelbgrünem Metallglanz gefällt werden. Diese Kryställchen repräsentieren das salzsaure Salz des Tetramethyldiamidobenzhydrolexocyanids. Das Hydrolexocyanid zeigt die den basischen Hydrolen eigentümliche Kondensationsthätigkeit, indem es unter Zuhilfenahme von Chlorzink mit einer Reihe aromatischer Körper, sowie mit den Salzen des Ammoniaks u. der fetten Basen sich kondensiert. Das Tetramethyldiamidobenzhydrolexocyanid soll zur Herstellung von Farbstoffen Verwendung finden. (Patentbl. 15. 563. DRP. 75 334. 17/9. 93.)

Schluss der Redaktion: den 2. Okt. 1894.

Namenregister.

- | | | |
|---|--|---|
| <p>Abel, R. 699.
Ahrens, F. B. 696.
Ammelburg, A. 693.
Aschan, O. 690.
Balbiano, E. 690.
Bamberger, E. 685. 686.
Banse, G. 674.
Bartel, A. 718.
Beckurts, H. 711.
Benoit 715.
Bock, J. 709.
Bornträger, A. 720.
Bredt, J. 689.
Brühl, J. W. 690.
Bruyn, L. de 674.
Buntrock, A. 681.
Buss, H. 687.
Cavazzani, E. 708.
Damerow, F. 696.
Dressel, O. 692.
Effront, J. 697.
Elsner, M. 702.
Erlenmeyer jun., C. 676.
Fermi, C. 698.
Fischer, E. 684.
François 715.
Frankfurt, S. 704.
Funcke, F. 680.
Gaess, F. 693.
Glaser, C. 715.</p> | <p>Glaser, F. 714.
Gongalves, C. 698.
Gordon, J. 710.
Gosio, B. 701.
Grell, F. 675.
Grigoriew, A. W. 701.
Günther, C. 710. 711.
Häussermann, C. 675. 688.
Halphen, G. 710.
Hammerl, H. 701.
Helmolt, H. v. 680.
Herzig, J. 675.
Hessert, W. 699.
Hiltner, L. 705. 707.
Hinsberg, O. 679. 680. 695.
Hitteher 712.
Hosaeus, H. 703.
Hunsalz, P. 684.
Jannasch, P. 710.
Jensch, E. 715.
Klaverweiden, T. J. 712.
Klieisen, J. 677.
Klooppel, E. 676.
Knauer, W. 679.
Knight, N. 676.
Koch, A. 703.
König, F. 695.
Kossel, A. 708.</p> | <p>Kothe, R. 692.
Kühling, O. 680.
Kunz, P. 678.
Lehmann, M. 673.
Leichmann, G. 708.
Lesser, R. 682.
Löfler, F. 699.
Loth, F. 677.
Marchlewski, L. 695.
Meldola, R. 685.
Michael, A. 673.
Michaelis, A. 677. 678. 679.
Neumann, A. 708.
Niemann, F. 711. 713.
Nishimura, T. 703.
Nobbe, F. 705. 707.
Onimus, E. 698.
Otto, R. 684.
Pane, N. 704.
Pasqualis, G. 700.
Pechmann, H. v. 683.
Pernos-, L. 698.
Pichard, P. 705.
Rehländer, P. 686.
Reinitzer, B. 713.
Reissert, A. 694.
Rose, E. 716.
Sanfelice, F. 700.
Schaffer, F. 712.
Schall, C. 684.</p> |
|---|--|---|
- | |
|---|
| <p>Schaumann, C. 710.
Schmid, E. 705.
Schmitt, G. 682.
Schmitz-Dumont, W. 718.
Schönvogel 716.
Schroeder, J. v. 718.
Schulze, G. 679.
Schunck, E. 695.
Seeberger, L. 683.
Seifert, W. 704.
Sidersky, D. 713.
Staedel, W. 675. 688.
Stobbe, H. 676.
Streitfeld, J. W. 685.
Teichmann, H. 688.
Terni, C. 702.
Tissot, G. 673.
Tunncliffe, F. W. 708.
Uffelman, J. 710.
Utescher, E. 675.
Villinger, A. 702.
Wagner, G. 691.
Wakker, J. H. 699.
Weibel, E. 700.
Weigmann, H. 700.
Werner, A. 687.
Wernicke, E. 711.
Witt, O. N. 680. 681. 682.</p> |
|---|

**Alleinige Inscriten-Ausnahme
bei Rudolf Mosse
Annoncen-Expedition
für sämtliche Zeitungen
Deutschlands u. d. Auslands.**

Hamburg, Berlin, Breslau, Chemnitz, Köln a. Rh., Dresden, Frankfurt a. M., Leipzig, Magdeburg, Mannheim, München, Nürnberg, Prag, Stuttgart, Wien, Zürich, London.

Anzeigen.

Insertions-Gebühren

für die
60 mm breite Petitzeile
20 Pfennige.

Japanlackfarbe,

peinture brillante du Japon,
schützt Holz und Metalle gegen atmo-
sphärische Einflüsse besser als Olanstrich
oder Lacküberzug. [113]

Societät Molijn & Co., Rotterdam.

Jute-Sackband,

4 fach bis 6 fach à 80 Pf. per Kilogr., 8 fach
bis 11 fach à 65 Pf. per Kilogr.

Sackcodel,

gute, starke Qualität à 75 Pf. per Kilogr.

Plombenschnur

zum Zubinden der Säcke, welche plom-
biert werden sollen, à 100 Pf. per Kilogr.

Näh-Bindfaden

zum Zunähen der Säcke à 110 Pf. per
Kilogr. liefern als Spezialität [188]

**Brüder Noltschmidt,
Braunschweig. 67.**

Deutsches Schwamm-Import-Haus

J. Lorenz, Offenbach a. M.

Billigste und reellste Be-
zugsquelle in Schwämmen
jeder Art. [158]

Muster-Sortimente 5-100 Mark.

Verlag von Leopold Voss in Hamburg.

G. C. A. Goffmann.

Sein Leben und seine Werke.

Von

Georg Ellinger.

1894. M 5.-, geb. M 6.-

Digitized by Google

„Universal“-Knet- und Misch-Maschine.

Patent Werner-Pfleiderer.

[93



Schutzmarke.

Beste Maschine für alle in der chemischen, pharmazeutischen und keramischen Industrie vorkommenden Mischungen, Knetungen, Malazierungen, Incorporierungen, Emulsionen etc.

Ferner Spezialitäten:

Walzwerke, Pressen, Pillenmaschinen, Siebmaschinen etc.

Werner & Pfleiderer,
Cannstatt — Berlin — Wien — Paris — London.

Pa. Referenzen. Patente in allen Ländern.

72 nur höchste Auszeichnungen. Chicago 1893: 2 Medaillen, 6 Diplome.

Prospekte gratis und franco. Versuche werden kostenlos vorgenommen.

Platinschmelze und Platinaffinerie

der Tentelew'schen chemischen Fabrik bei St. Petersburg.

[140

Chemisch reines Platin in Barren, Blech, Draht (hart oder weich), Tiegel, Schalen. Konzentrationsgefäße für Schwefelsäure und sonstige Geräte, auch nach Zeichnung. Platinbruch wird in Zahlung genommen. — Adresse:

Tentelew'sche chemische Fabrik, St. Petersburg.

Verlag von Leopold Voss in Hamburg, Hohe Bleichen 34.

Das mikroskopische Gefüge der Metalle und Legierungen.

Vergleichende Studien

von

H. Behrens,

Professor an der Polytechnischen Schule in Delft.

Mit 3 Figuren im Text und 123 Figuren auf 16 Tafeln.

1894. Preis gebunden M. 14.—.

... Das Werk sei nicht nur allen Forschern auf diesem Gebiete, sondern auch allen Verwaltungen von Werkstätten zur Metallbearbeitung angelegentlichst empfohlen.

Zeitschrift für das Berg-, Hütten- und Salinenwesen im Preussischen Staate, Bd. 42, Heft 2. Bekanntlich ist schon seit längerer Zeit das Streben namhafter Forscher darauf gerichtet, verschiedene Eigenschaften der Legierungen und besonders des Eisens, welche sich aus der chemischen Zusammensetzung allein nicht erklären lassen, durch Zuhilfenahme der mikroskopischen Analyse zu begründen. Professor H. Behrens hat sich nun in sehr aner kennenswerter Weise der höchst mühevollen Aufgabe unterzogen, die Arbeiten der verschiedenen Gelehrten mit Eingliederung seiner eigenen Untersuchungen zusammenzustellen, und bietet uns ein Gesamtbild des bis jetzt Erreichten in seinem Werke dar. ...

Einen ganz besonderen Wert verleihen dem Werke die auf 16 Tafeln verteilten Figuren. Ich glaube, dass auch gerade infolge dieser vorzüglichen Abbildungen das Buch den Interessenten sehr willkommen sein wird.

Glückauf (Essen), April 1894.

Das die Resultate langjähriger Studien enthaltende Werk bringt wichtige neue Beiträge zur Kenntnis der Metalle und dürfte vielfach auch den Mineralogen und Geologen interessieren. Die sehr sauber ausgeführten Tafeln werden ferner vergleichende Studien sehr erleichtern.

Zeitschrift für praktische Geologie (Berlin), Mai 1894.

Central-Blatt.

Vollständiges Repertorium

für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,

Redaktion: Professor Dr. Rudolf Arendt
in Leipzig-Gohlis, Sidonienstrasse 7, I.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Dr. G. BODLÄNDER in Clausthal i/H. — Dr. E. FROMM in Freiburg i. B. — Dr. HEFELMANN in Dresden. — Prof. Dr. JANČEK in Agram. — Dr. RICH. JOS. MEYER in Berlin. — Dr. F. MUHLERT in Prag. — Prof. Dr. W. NERNST in Göttingen. — Prof. Dr. F. NIES in Hohenheim. — Prof. Dr. R. SACHSSE in Leipzig. — Dr. A. SAUER in Heidelberg. — Dr. V. WACHTER in Nördlingen. — Dr. A. WIHTOL in St. Petersburg.

Verlag von LEOPOLD VOSS in HAMBURG, Hohe Bleichen 34.

LXV. Jahrgang (IV. Folge. VI. Jahrgang) Band II.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände.

Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben. Preis des Bandes 30 Mark.

Inhalt: Apparate. P. N. Raikow, Vorrichtung zum automatischen Anzünden und Auslöschen der Gasflammen in einer bestimmten Zeit 721. — G. Barthel, Dochtloser Benzinbrenner 721. — J. F. Liverseege, Die Westphal'sche Wage für Wachse und Harze 722. — Hanns von Jüptner, Ein neues Luftpymeter 722. — Martin Wendriner, Ein einfaches Viscosimeter 722. — Franz Meyer, Gaswaschflasche mit Flüssigkeitsdichtung 723.

Anorganische Chemie. St. v. Laszczynski, Über die Löslichkeit einiger anorganischer Salze etc. 724. — James Dewar, Das vermeintliche neue gasförmige Element in der Atmosphäre 725; Versuche zur Verflüssigung von Wasserstoff 725. — Julius Tafel, Verhalten des Natriumsuperoxyds gegen Alkohol 725. — Th. Salzer, Über Natriumpyrophosphate 726. — L. Spiegel, Über Magnesiumnitrit 726. — H. Erdmann, Über Alaune 727. — H. N. Warren, Reduktion von Thonerde etc. durch Wasserstoff 727. — H. Erdmann, Platinmetalle 727. — G. Kassner, Unterss. über die Orthoplumbate der Erdalkalien 727. — E. G. Clayton, Die Darstellung von Kaliumquecksilberjodid 728. — F. Foerster, Chemische Natur der Metalllegierungen 728.

Organische Chemie. J. U. Nef, Konstitution der Salze der Nitroparaffine 729; Über das zweiwertige Kohlenstoffatom 731. — C. D. Harries, Äthanhydrazoäthan 735. — Georg Wagner, Synthese ungesättigter Alkohole 736. — E. Knövenagel, Darstellungsweise der Glutarsäure 737. — Fritz Pollak, Synthetische Bildung von Mesoweinsäure etc. 737. — M. Schöpf, Kondensationen mit Formaldehyd 737. — B. Fischer u. B. Grützner, Quecksilberformamid 738. — R. Heuck, Über Furalcyanakrylsäure 739. — E. Utescher, Sind Blütenhonige, welche eine abnorm hohe Menge Rohrzucker enthalten, verfälscht? 739. — Ed. von Raumer, Die Zusammensetzung des Honigtaues etc. 739. — C. A. Lobry de Bruyn und F. H. van Leent, Über die Maltose etc. 740. — Carl Boettinger, Über Harnstoffabkömmlinge der Tribrombrenztaubensäure 741; Neue Bildungsweise der Sulfuvinsäure 741. — A. Hantzsch, Stereoisomerie der benzoldiazosulfosauren Salze 741. — A. Bistrzycki u. G. J. Oehlert, Über Kondensationsprodukte von o-Aldehydsäuren mit Phenolen 742. — E. Knövenagel, Synthese des symmetrischen Carvacrols 743; Über Derivate des 1,3-Diketo-cyclohexans 743. — L. Gattermann u. H. Rüdte, Kondensation aromatischer Alkohole mit Nitrokohlenwasserstoffen 744. — H. Biltz, Phenylhydrazone des Salicylaldehyds 745. — A. Angeli u. P. Mole, Disosafrol etc. 745. — W. Dieckmann, Reduktion des β -Keto-hexamethylen-carbonsäureesters zur Hexahydrosalicylsäure 745. — Georg Gregor, Einwirkung von Jodmethyl auf Resacetophenonkalium 746. — Moses Kann und Julius Tafel,

Über α -Phenyläthylamin 746. — Ludwig Senfter und Julius Tafel, Über γ -Phenylpropylamin etc. 746; Zur Kenntnis der γ -Amidovaleriansäure etc. 747. — Walter Beckh u. Julius Tafel, Zur Kenntnis des Diazoamidobenzols 747. — Wilhelm Vaubel, Konstitution des Bismarckbrauns 747. — C. U. Zanetti u. E. Levi, Tetrahydrocarbazol 747. — Max Busch, Eine neue Reaktion zwischen Schwefelkohlenstoff und primären Hydrazinen 748. — Eugen Bamberger, Zur Konstitution der Diazobenzolsäure 749. — C. Willgerodt, Über die Existenz der Metajodoso-, der Metajodo- und der p-Jodosobenzoësäure 749. — Emil Fischer, Einige Osazone und Hydrazone der Zuckergruppe 750. — Alfred Einhorn und Carl Frey, Zur Kenntnis des Eugenols etc. 751. — Ferd. Tiemann, Zur Umwandlung des Eugenols in Isoeugenol 751. — Alfred Einhorn u. Christian von Hofe, Phenacyl- und Atonyleugenole 752. — Alfred Einhorn u. Alexander Meyenberg, Hexahydroanthranilsäure etc. 752. — Ernst Täuber, Einseitige Diazotierung des Benzidins 753. — S. Gabriel u. Theodor Posner, o-o, α -Tricyandibenzyl 754. — Ernst Beckmann, Über Campherpinakon 755. — M. Schöpf, Über symmetrisches Diamidoacridon 756. — Franz Wenzel, Synthese des Kynurins 757. — H. Gradenwitz, β -Oxynaphtoësäure vom Schmelzpunkt 216° 757. — H. Kiliani und M. Bazlen, Neue Derivate des Digitogenins 758. — Emil Fischer u. Leo Beensch, Synthetische Glykoside 759. — H. J. Taverne, Über die Produkte der hydrolytischen Zersetzung etc. 759. — W. Alberda van Ekenstein, Über das zweite Methylglucosid 760. — W. Koenigs und J. Hoerlin, Über das Cinchotin oder Hydrocinchonin 760. — Alfred Einhorn und Richard Willstätter, Methylbetain des Anhydroecgonins 761. — Richard Wolfenstein, Über Coniumalkaloide 762. — Z. d. H. Skraup, Konstitution der Verbb. von Chinaalkaloiden mit Äthyljodid 763. — G. P. u. Verhalten des Hydrojodeinchonins zu Wasser 764. — H. Kunz-Krause, Kenntnis des Emetins 764. — Richard Wolfenstein, Über Coniin 764. — J. Klimont, Technologie der Harzessenz 765. — F. W. Semmler, Über Linaloolen, $C_{10}H_{18}$ 765. — A. A. Barret, Einige Trugschlüsse bei der Unters. des Citronenöls 765.

Mineralogische und geologische Chemie. F. W. Clarke, Chemische Konstitution der Zeolithes 765. — C. A. Ingersoll, Über hemimorphe Wulfenitkrystalle von Neumexiko 767. — J. H. Pratt, Mineralogische Notizen über Cerussit etc. 767. — L. V. Pirsson und H. L. Wells, Vorkommen von Leadhillit im Missouri etc. 768.

Namenregister.

- | | | | |
|-------------------------|-----------------------|-------------------------|-----------------------|
| Angeli, A. 745. | Fischer, B. 738. | Koenigs, W. 760. | Senfter, L. 746. 747. |
| Bamberger, E. 749. | Fischer, E. 750. 759. | Kunz-Krause, H. 764. | Skraup, Z. H. 763. |
| Barret, A. A. 765. | Foerster, F. 728. | Laszczynski, S. v. 724. | Spiegel, L. 726. |
| Barthel, G. 721. | Frey, C. 751. | Leent, F. H. van 740. | Täuber, E. 753. |
| Bazlen, M. 758. | Gabriel, S. 754. | Levi, E. 747. | Tafel, J. 725. 746. |
| Beckh, W. 747. | Gattermann, L. 744. | Liversee, J. F. 722. | 747. |
| Beckmann, E. 755. | Gradenwitz, H. 757. | Meyenberg, A. 752. | Taverne, H. J. 759. |
| Beensch, L. 759. | Gregor, G. 746. | Meyer, F. 723. | Tiemann, F. 751. |
| Bilts, H. 745. | Grützner, B. 738. | Mole, P. 745. | Utescher, E. 739. |
| Bistrzycki, A. 742. | Hantzsch, A. 741. | Nef, J. U. 729. 731. | Vaubel, W. 747. |
| Boettinger, C. 741. | Harries, C. D. 735. | Oehlert, G. J. 742. | Wagner, G. 736. |
| Bruyn, C. A. L. de 740. | Heuck, R. 739. | Pirsson, L. V. 768. | Warren, H. N. 727. |
| Busch, M. 748. | Hoerlin, J. 760. | Pollak, F. 737. | Wells, H. L. 768. |
| Clarke, F. W. 765. | Hofe, C. v. 752. | Posner, T. 754. | Wendriner, M. 723. |
| Clayton, E. G. 728. | Ingersoll, C. A. 767. | Pratt, J. H. 767. | Wenzel, F. 757. |
| Dewar, J. 725. | Jüptner, H. v. 722. | Pum, G. 764. | Willgerodt, C. 749. |
| Dieckmann, W. 745. | Kann, M. 746. | Raikow, P. N. 721. | Willstätter, R. 761. |
| Einhorn, A. 751. 752. | Kassner, G. 727. | Raumer, E. v. 739. | Wolfenstein, R. 762. |
| 761. | Kiliani, H. 758. | Rüdt, H. 744. | 764. |
| Ekenstein, W. A. van | Klimont, J. 765. | Salzer, T. 726. | Zanetti, C. U. 747. |
| 760. | Knövenagel, E. 737. | Schöpf, M. 737. 756. | |
| Erdmann, H. 727. | 743. | Semmler, F. W. 765. | |

Apparate.

P. N. Raikow, *Vorrichtung zum automatischen Anzünden und Auslöschen der Gasflammen in einer bestimmten Zeit.* An dem Hahnschlüssel des Brenners ist statt des Griffes seitlich eine Stange angebracht, deren freies, mit einer Kugel beschwertes Ende durch einen Hebel in horizontaler Lage gehalten wird. Die Fixierung dieser Lage, bei welcher der Hahn geöffnet ist, geschieht dadurch, daß am anderen Arme dieses Hebels eine mit W. gefüllte, auf einem Brett ruhende MARIOTTE'sche Flasche als Gegengewicht hängt. Sowie das W., dessen Ausflußgeschwindigkeit aus der kapillaren Ausflußröhre man beliebig regeln kann, einen bestimmten Stand erreicht hat, hebt sich die Flasche durch den Druck der auf dem Hebelarme lastenden Kugelstange, und letztere fällt infolge ihrer Schwere in die vertikale Lage, wodurch die Gasleitung geschlossen wird. Um diese Vorrichtung auch zum Anzünden eines Brenners nach bestimmter Zeit benutzen zu können, muß der Hahnschlüssel ungehindert um 360° drehbar sein; man kann ihn dann so stellen, daß er bei horizontaler Lage der Stange geschlossen ist und sich bei vertikaler öffnet. Natürlich ist hierfür ein Zündflämmchen erforderlich. (Chem.-Ztg. 1894. 1448—49. Lab. der Hochsch. Sofia.)

MEYER.

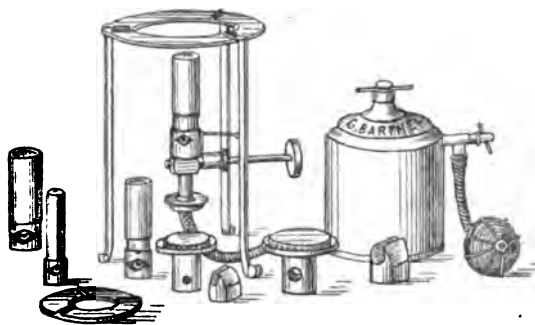


Fig. 51.

G. Barthel, *Dochtloser Benzinbrenner.* Der Brenner (Fig. 51) kann durch einfache Auswechselung des Brennerteils in eine 1—4fache Bunsen- oder Gebläse- oder Kochflamme verwandelt werden. Gegenüber dem alten dochtlosen Benzinbrenner vfa. zeigt derselbe folgende wesentliche Neuerungen: eine Luftregulierungshülse, womit man durch einfache Drehung eine ruhigbrennende Flamme wie die eines Bunsenbrenners in eine h., brausende Gebläseflamme umwandeln kann; ferner ist das Brennrrohr zum Abschrauben eingerichtet, so daß auf demselben Apparat dreierlei Brennröhren sowie zweierlei Kochbrenneraufsätze für verschiedene Flammen aufgeschraubt werden können. Das eingeschraubte Düsenröhrchen ist leicht auszuwechseln, wenn die Ausströmungsöffnung beschädigt oder das Röhrchen verschmutzt sein sollte. Durch die Flamme des kleinen Kochbrenneraufsatzes kann man 1 l W. von 15° in 6—7 Minuten, 5 l von 15° in 25—30 Min. zum Sd. erhitzen. (Bezugsquelle: GUSTAV BARTHEL, Dresden-A.). (Chem.-Ztg. 18. 1401.)

HEFELMANN.

J. F. Liversage, Die Westphal'sche Wage für Wachse u. Harze. (Fig. 52.) Um *D* von festem Wachs oder Harz festzustellen, hängt man an Stelle des Senkkörpers an die

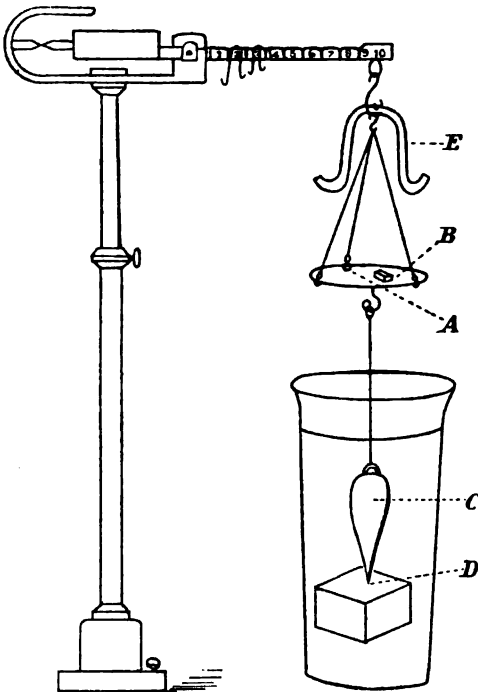


Fig. 52.

WESTPHAL'sche Wage die Schale *A* und unter diese mittels eines dünnen Platindrahtes das Messinggewicht *C*, welches man in *W.* von 15,5° taucht. An das Ende des Balkens hängt man den Reiter *E*, legt auf *A* ein Gewicht *B*, welches so groß ist, daß jetzt die Wage ungefähr balanciert ist, und bewirkt die genaue Einstellung auf Gleichgewicht mittels der Schraube. Von dem zu untersuchenden Wachs wird ein Würfel geschnitten, der leichter ist als der Reiter *E*, u. auf die Schale *A* gelegt. Man nimmt *E* herab und stellt durch Auflegen u. Verschieben der kleineren Reiter Gleichgewicht her. Habe man hierzu z. B. 0,2615 des Gewichtes von *E* gebraucht, so ist das Gewicht des Wachses in willkürlichem Maße 0,7385. Man befestigt jetzt den Wachswürfel wie in der Fig. an der unteren Spitze *D*, des Körpers *C*, und stellt

wieder mit Hilfe der Reiter Gleichgewicht her; habe man hierzu 1,0240 des Gewichtes von *E* gebraucht, so ist *D* des Wachses $\frac{0,7385}{1,0240 - 0,2615} = 0,968$. In gleicher Weise verfährt man, wenn der zu untersuchende Stoff, wie Harz, schwerer ist als Wasser. (Chem. News 70. 103. 31/8.)

BODLÄNDER.

Hanns von Jüptner, Ein neues Luftpyrometer (Fig. 53 u. 54). Eine Porzellanröhre, die mit Luft oder einem anderen Gase gefüllt ist, wird durch eine Kapillare mit einem Federmanometer verbunden, das direkt die zugehörigen Temperaturen anzeigt. Wenn die Füllung der Porzellanröhre bei Atmosphärendruck erfolgt, so ist, wenn die Porzellanröhre eine Temperatur von 2000° erfährt, der Druck im Pyrometer 7,34 Atmosphären; damit der Druck bei hohen Temperaturen nicht diese Höhe erreicht, füllt man das Pyrometer mit Luft von vermindertem Druck. Um den Einfluss des wechselnden Druckes und der Temperatur der Atmosphäre zu kompensieren, ist das Manometer von einem luftdicht verschlossenen Kasten umgeben. Das von OTTO MEYERSON u. K. V. KARLANDER konstruierte Instrument ist von OTTO MEYERSON in Stockholm für 230 M zu beziehen. (Österr. Z. Berg.-Hütt. 42. 409—10.) BODL.

Martin Wendriner, Ein einfaches Viscosimeter. Das in Figur 55 Seite 724 55 dargestellte Viscosimeter läßt sich aus den in jedem Laboratorium vorhandenen Apparatenteilen leicht zusammenstellen. Die auf ihre Viscosität zu prüfende Flüssigkeit wird in die 50 ccm-Vollpipette *a* mit cylindrischer Ausflussspitze bis zur

Marke *c* eingesaugt. Man beobachtet dann die Zeit, innerhalb deren die Flüssigkeit bis zur Marke *b* abtropft. Sobald die Flüssigkeit bis zur Marke *d* abgetropft ist, stellt man daneben auch die innerhalb einer Minute fallende Tropfenzahl fest. Die gewünschte Versuchstemperatur erzielt man durch Zuleiten von W. aus dem Reservoir *R* in den die Pipette umgebenden Mantel; dasselbe kann durch Erhitzen in der Kochflasche auf beliebige Temperatur gebracht werden. Die Reinigung der Pipette geschieht durch Ansaugen geeigneter Lösungsmittel und Durchsaugen eines Luftstromes. Bei sehr dickflüssigen Schmiermitteln kann man die Pipette mit Kühlmantel umdrehen und aus dem Mundstück abtropfen lassen. Mit der Bestimmung der Viscosität kann man die des spez. Gew. verbinden, indem man die abgetropften 50 ccm in dem unterstehenden Becherglase wägt. (Z. angew. Ch. 1894. 545—47. 15/9. Julienhütte Bobrek, O/S.)

MEYER.

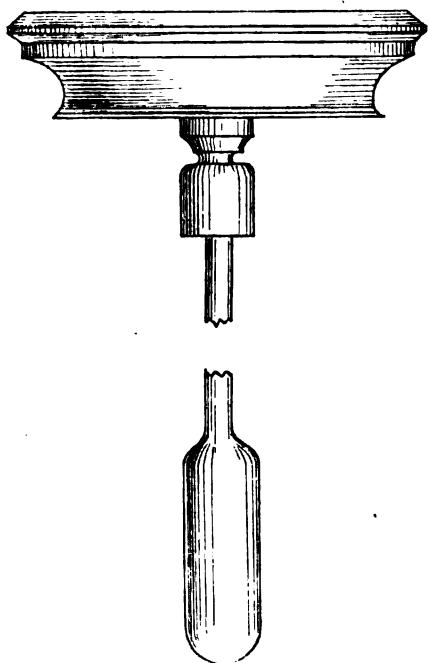


Fig. 53.

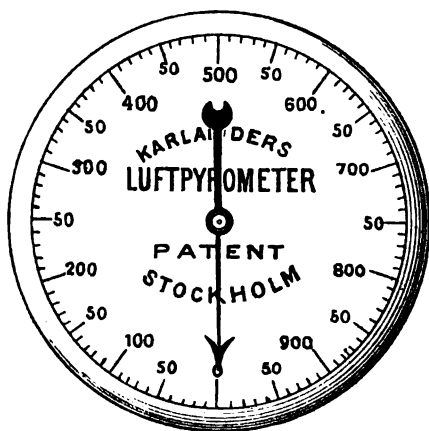


Fig. 54.

Franz Meyer, Gaswaschflasche mit Flüssigkeitsdichtung. Bei der durch die Figur 56 erläuterten Gaswaschflasche sind Schliffe und Stopfen vermieden. Zur Dichtung dient Quecksilber oder irgend eine andere Flüssigkeit. Die Vorzüge dieser Flasche sind folgende: 1. Bruch durch Festklemmen der Schliffflächen kann nicht vorkommen. 2. Die Flasche verträgt gut krasse Temperaturübergänge. 3. Bei eintretendem Bruch braucht nicht die ganze Flasche weggeworfen zu werden. 4. Das Gas durchstreicht bei verhältnismäßig wenig Fl. eine hohe Flüssigkeitssäule. 5. Innerhalb der Flasche kommt das Gas nicht mit organischer Substanz in Berührung. Die Flasche wird geliefert von E. LEYBOLD's Nachf., Cöln a. Rh. (Chem.-Ztg. 1894. 1449. 19/9.)

MEYER.

Anorganische Chemie.

St. v. Laszozynaki, Über die Löslichkeit einiger anorganischer Salze in organischen Flüssigkeiten. 1. *Äthyläther.* Untersucht wurde die Löslichkeit von $\text{CuCl}_2 + 2\text{aq.}$, HgCl_2 , $\text{SnCl}_2 + 2\text{aq.}$ und HgJ_2 . Mit Ausnahme des letzten zeigen diese Salze eine konstante Löslichkeit innerhalb der Grenzen der Versuchstemperaturen (bis 35°). FeCl_3 verbindet sich mit Ä. zu einer gallertartigen M. von nicht konstanter Zus. 2. *Äthylacetat.* KONS , CoCl_2 , $\text{SnCl}_2 + 2\text{aq.}$, HgCl_2 , HgJ_2 (Temperaturen von 0 bis ca. 80°). HgJ_2 krystallisiert aus Lsgg. der Temperaturen -2 bis 21° , bei denen die Löslichkeit konstant bleibt, in der gelben, aus solchen von

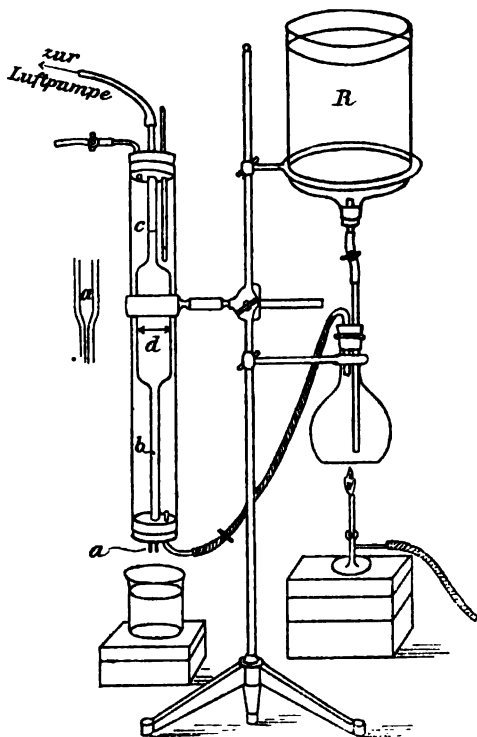


Fig. 55.

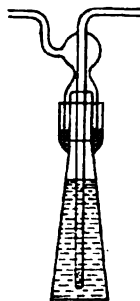


Fig. 56.

$23-76^\circ$, bei denen die Löslichkeit stark ansteigt, jedoch in der roten Modifikation: in der abgeossenen Lsg. verbleibt gelbes Salz. 3. *Aceton.* KJ , KCNS , LiCl , CoCl_2 , $\text{CoCl}_2 + 2\text{aq.}$, CuCl_2 , $\text{CuCl}_2 + 2\text{aq.}$, HgCl_2 , HgJ_2 , AgNO_3 , PbJ_2 , $\text{Bi(NO}_3)_3 + 5\text{aq.}$ Die Löslichkeiten wurden im allgemeinen von ca. 0 bis ca. 58° bestimmt. LiCl bildet mit Aceton eine in langen Nadeln krystallisierende Verb. $\text{LiCl} + \text{C}_2\text{H}_5\text{O}$; eine analoge Verb. bildet CoCl_2 ; $\text{CuCl}_2 + 2\text{aq.}$, HgCl_2 und $\text{Bi(NO}_3)_3 + 5\text{aq.}$ zers. sich in Acetonlösung beim Erwärmen. 4. *Amylalkohol.* KONS , HgJ_2 ($13-133,5^\circ$), PbJ_2 (bei $133,5^\circ$). 5. *Benzol.* HgCl_2 , HgJ_2 ($15-84^\circ$). 6. *Anilin.* PbJ_2 (13 u. 184°); *Pyridin.* KJ (10 u. 119°); KCNS ($0-115^\circ$). Bei diesen Salzen nimmt die Löslichkeit in Pyridin mit steigender Temperatur ab; LiCl (15 u. 100°); AgJ (10 u. 121°). — PbJ_2 krystallisiert aus gesättigter heißer Anilindlösung in langen, schwach gelben,

durchsichtigen Nadeln, welche beim Erwärmen oder Auswaschen mit A. ihre Durchsichtigkeit verlieren und hochgelb werden. LiCl verbindet sich mit 2 Mol. Pyridin. Lange Nadeln. Die heiße Lsg. von Jodsilber in Pyridin scheidet beim Erkalten schöne weiße Krystalle ab, welche an der Luft unter Beibehaltung der Krystallform alles Pyridin verlieren. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 2285—88. 24/9. [6/8.] Berlin. II. Chem. Inst. d. Univ.) MEYER.

James Dewar, *Das vermeintliche neue gasförmige Element in der Atmosphäre*. Die Annahme, daß das vermeintliche neue Element (S. 545) nur eine allotrope Modifikation des Stickstoffs sei, würde widerlegt werden, wenn man aus Stickstoff aus chemischen Quellen bei gleicher Behandlung wie von Luftstickstoff den unabsorbierbaren u. sich nicht verbindenden Körper nicht erhalten würde. Dieser Versuch müßte zur Klärung der Angelegenheit angestellt werden. (Chem. News 70. 109. 31/8.) BODLÄNDER.

J. Dewar, *Versuche zur Verflüssigung von Wasserstoff*. Eine eigentliche Verflüssigung von Wasserstoff hat bisher noch nicht stattgefunden, sondern es ist nur das Auftreten eines Nebels bei der Expansion beobachtet worden. Da die kritische Temperatur des Wasserstoffs bei -240° liegt, kann flüssiger Stickstoff oder flüssige Luft, die nur Temperaturen bis herab zu -200° erzeugen, nicht die Verflüssigung des Wasserstoffs herbeiführen. Die Versuche des Vfa. erstrecken sich daher auf die Verflüssigung eines Gemisches von Wasserstoff mit 10% Stickstoff, dessen kritische Temperatur bei -200° , also 50° tiefer liegt, als die der mit Ausnahme des Wasserstoffs flüchtigsten Substanz, des Stickstoffs. Sehr erschwert werden diese Versuche dadurch, daß in der Nähe des kritischen Punktes die Verdampfungswärme jeder Substanz sehr klein, ihre spezifische Wärme dagegen sehr groß ist. Die Verdampfungswärmen aller Gase sind ihren absoluten kritischen Temperaturen annähernd proportional, und daraus folgt für den flüssigen Wasserstoff bei der kritischen Temperatur von nur 40° eine sehr geringe Verdampfungswärme, während seine spezifische Wärme wahrscheinlich größer ist, als die des Stickstoffs. Es sind also sehr große Mengen eines flüssigen Gemenges von Stickstoff und Wasserstoff zu verdampfen, um kleine Mengen reinen flüssigen Wasserstoffs zu erhalten. Daß die durch ein solches flüssiges Gemenge beim Verdampfen hervorgerufene Temperaturerniedrigung die größte bisher erreichte ist, geht daraus hervor, daß hierbei ein Brei von gelatinösem oder festem Stickstoff erhalten wurde, der beständig Wasserstoff abgab. Als ein Gemisch von Wasserstoff mit 2—5% Luft verflüssigt und dann verdampft wurde, blieb eine weiße, feste Masse — feste Luft — zurück, und daneben eine klare, leichte Flüssigkeit, die so flüchtig ist, daß sie bisher auf keine Weise gesammelt werden konnte. Ob diese Fl. wirklich reiner, flüssiger Wasserstoff ist, konnte noch nicht sicher entschieden werden. (The Times 1/9.; Chem. News 70. 115—16. 7/9.) BODLÄNDER.

Julius Tafel, *Über das Verhalten des Natriumsuperoxyds gegen Alkohol*. Behandelt man Natriumsuperoxyd mit A., so l. sich etwa die Hälfte zu einer alk. Fl., welche Kaliumpermanganat nach dem Ansäuern nicht reduziert, während ein sandiges, weißes Pulver zurückbleibt, welches sich in W. l. u. sich besonders darin von Natriumsuperoxyd unterscheidet, daß es schon bei 0° langsam, bei ganz gelindem Erwärmen reichlich Sauerstoff abgibt. Bei raschem Erhitzen wird der Sauerstoff explosionsartig u. unter Feuererscheinung frei. Das mit A. u. Ä. gewaschene und im Vakuum über Schwefelsäure und Natronkalk, bei niedriger Temperatur, getrocknete Präparat besteht den Analysen nach, welche durch die Empfindlichkeit des Körpers gegen Wärme, W. und Kohlensäure sehr erschwert wurden, im wesentlichen aus der Verb. HNaO_2 ; außerdem enthält dasselbe geringere Mengen H_2O , NaOH und Na_2CO_3 . Die Einw. von Natriumsuperoxyd auf Alkohol verläuft nach der Gleichung:



Der neue Körper ist offenbar jenes Hydrat im reinen Zustande, dessen Existenz der Vf. früher in den Einwirkungsprodd. alkoh. Mineralsäuren auf Natriumsuper-oxyd auf Grund seiner Analysen annahm (94. I. 855). Wollte man die Formel verdoppeln, so könnte man dieselbe nach der von SCHOENE für die Hydrate des Natriumsuperoxyds gebrauchten Formulierung $\text{Na}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, schreiben; jedoch spricht die glatte Bildung aus Na_2O_2 und A. gegen eine derartige Auffassung. Die Verb. HNaO_2 , das *Natrylhydroxyd*, läßt sich betrachten als ein Derivat des dreiwertigen Natriums $\text{O}:\text{Na}.\text{OH}$ oder als Natrioxyhydroxyd, $\text{Na}.\text{O}.\text{O}.\text{H}$, ohne daß eine Entscheidung zu Gunsten einer der beiden Formulierungen möglich wäre. Nach der ersteren Auffassung erscheint das Natriumsuperoxyd als ein gemischtes Oxyd ein- u. dreiwertigen Natriums, $\text{O}:\text{Na}.\text{O}.\text{Na}$. — Verwendet man bei der Darst. des Natriylhydroxydes mäßig verdünntes A., so wird ein weit wasserreicheres Prod. erhalten, welches aber einen Teil seines wirksamen Sauerstoffes schon bei der Darst. abgibt. Aus wss., nicht zu verd. Legg. scheiden sich beim Zusatz von A. farblose Krystalle ab, welche mit dem von HARCOURT dargestellten Hydrat, $\text{Na}_2\text{O}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, identisch zu sein scheinen. Die Einw. von alkoh. HCl auf Natriylhydroxyd lieferte bei -5° ein Prod., welches auf 1 Mol. Natriylhydroxyd 1 Mol. NaCl enthielt; bei höherer Temperatur geht die Zers. im Sinne der Gleichung:



vor sich. Aus der Leg. der Substanz in k. Essigsäure wird durch Ä. eine krystallisierte Salzmasse der Zus. $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$, $\text{NaOC}_2\text{H}_3\text{O}_2$, H_2O erhalten. Ob diese Doppelverbb., sowie die früher aus Na_2O_2 und alkohol. Säuren gewonnenen Produkte in der That einheitlich sind, müssen weitere Versuche lehren. — In allen ihren Eigenschaften zeigt die Verb. NaHO_2 große Ähnlichkeit mit einem von SCHOENE aus einer wss. Leg. von NaOH u. überschüssigem Na_2O_2 durch Abdunsten gewonnenen Körper NaH_2O_2 . Doch scheint der letztere etwas beständiger zu sein. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 2297—2306. 24/9. [13/8.] Würzburg. Univ.-Lab.) MEYER.

Th. Salzer, *Über Natriumpyrophosphate*. Vf. gewann Trinatriumpyrophosphat in zwei Formen: $\text{Na}_3\text{HP}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$ durch Verdampfen von 10 g krystallisiertem, saurem und 13,5 g neutralem Na-Pyrophosphat, gelöst in 50 g W. auf vollem Dampfbad; kleine Krystalle, l. in 3 Tln. k. W., reagiert neutral, verliert erst über 170°W .; $\text{Na}_3\text{HP}_2\text{O}_7 + 7(?)\text{H}_2\text{O}$ durch Anwendung eines kleinen Überschusses an saurem Salz und Verdunsten bei gelinder Wärme, verwitternde Prismen. Versuche zur Darst. von $\text{NaH}_2\text{P}_2\text{O}_7$ schlugen fehl. Des weiteren wurden die Erhitzungsprod. des $\text{Na}_3\text{HP}_2\text{O}_7$ untersucht. Bei 300° zu konstantem Gewicht gebracht, wurde ein nicht mehr hygroskopischer Rückstand erhalten, bestehend aus l. und unl. Metaphosphat, vielleicht auch Pyrophosphat. Auf dunkle Rotglut erhitzt, schmilzt das Salz und erstarrt zu einer glasigen, in W. völlig l. Masse. Die alkalisch reagierende Leg. trocknet zu Gummi ein, verliert beim Kochen nicht die alkal. Rk. u. bildet kein o-Phosphat. Auf Grund dieser Resultate, welche nicht mit der Bildung des FLEITMANN-HENNEBERG'schen Tetraphosphate $\text{Na}_4\text{P}_4\text{O}_{13} = 2\text{Na}_3\text{HP}_2\text{O}_7 - \text{H}_2\text{O}$, vereinbar, u. auf Grund einer Nachuntersuchung des UELSMANN'schen $\text{Na}_4\text{P}_4\text{O}_{13}$, wird die Existenz des FLEITMANN-HENNEBERG'schen mit dem UELSMANN'schen nicht identischen Salzes in Zweifel gezogen. (Arch. d. Pharm. 232. 365—75. 7/7. Worms.) SCHMITZ-DUMONT.

L. Spiegel, *Über Magnesiumnitrit*. In der Litteratur finden sich widersprechende Angaben über die Stabilität dieses Salzes. Nach HAMPE u. LANG zers. sich dasselbe beim Erhitzen der wss. Leg., während FISCHER es durch Kochen von Silbernitrit mit Magnesia darstellte. Läßt man äquivalente Mengen Silbernitrit u. Magnesiumchlorid bei gelinder Wärme ($50-60^\circ$) aufeinander einwirken, so kann man das Filtrat vom Chlorsilber, nachdem es durch H_2S vollständig entsilbert ist, bis

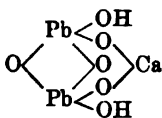
zur Sirupkonsistenz eindampfen. Nach dem vollständigen Verdunsten im Vakuum bleibt Magnesiumnitrit der Zus. $\text{MgO.N}_2\text{O}_5.3\text{H}_2\text{O}$ (Formel von LANG) als blättrige, rein weiße Salzmasse, verunreinigt mit geringen Mengen MgO zurück. Beim Kochen verdünnter Legg. des Salzes findet keine Zers. statt. Bei starker Kouz. tritt dagegen in der Wärme u. im trockenen Zustande schon bei gewöhnlicher Temp. Zers. ein. (Chem.-Ztg. 1894. 1423. 15/9.) MEYER.

H. Erdmann, *Über Alaune und besonders über den Kali-Eisenalaun, einen höchst zersetzlichen Körper*. Die Schmelzpunkte der Thonerdealaune von K, Rb und Cs steigen bezw. von 92,5 zu 105 zu 120,5°, wie die Atomgewichte der drei Elemente bezw. von 39 zu 85 zu 133. Substituiert man das Al durch Fe, so ergibt sich folgende Schmelzpunktsreihe: Rb-Al-Alaun 105°; Rb-Fe-Alaun 60°; K-Fe-Alaun 33°. Auffällig ist die Erscheinung, daß mit dem Eintritt des Eisens, trotz seines höheren Atomgewichtes, gegenüber dem des Aluminiums die Schmelzpunkte der Rb-Fe- und K-Fe-Alaune fallen. Bemerkenswert ist ferner, daß der K-Fe-Alaun ein anorganisches Salz ist, welches schon unter Blutwärme schmilzt. Daraus erklärt sich die äußerst leichte Zersetzlichkeit dieses Körpers und die Schwierigkeit seiner Darst., die nur bei +2 bis +5° gelingt. Überraschend ist die weiße Farbe des Salzes. (Z. Naturw. 1894. 113—14.) MEYER.

H. N. Warren, *Reduktion von Thonerde und schwer schmelzbaren Erden durch Wasserstoff*. Die Reduktion erfolgt durch Erhitzung der in einer Kalkröhre befindlichen Erden mittels einer Knallgasflamme im Wasserstoffstrom. Nur bei schnellem Durchleiten des Wasserstoffs trat Reduktion ein, während bei langsamem Durchleiten der Wasserdampf nicht genügend schnell entfernt wurde und daher auf das Metall wieder oxydierend wirkte. Nach einiger Zeit wurde die Kalkröhre infolge Bildung leicht schmelzender Verbb. mit den Oxyden zerstört. Es wurden metallisch gewonnen: Aluminium, Beryllium, Chrom, Zirkonium, Wolfram u. Molybdän; Magnesia und Kieselsäure konnten bisher auf diesem Wege nicht reduziert werden. (Chem. News 70. 102. 31/8.) BODLÄNDER.

H. Erdmann, *Platinmetalle*. Vf. bespricht die Elemente der Platingruppe, ihre Eigenschaften, Verbindungen und gegenseitigen Beziehungen. (Z. Naturw. 1894. 114—17.) MEYER.

G. Kassner, *Untersuchungen über die Orthoplumbate der Erdalkalien*. I. Verhalten des Calciumplumbates gegen W. Ca_2PbO_4 , mit wenig W. angerührt, verwandelt sich in $\text{Ca}_2\text{PbO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$, mikroskopische, farblose, durchsichtige Kristalle; wird hingegen das Plumbat mit W. unter Druck erhitzt, so wird es gespalten: $2\text{Ca}_2\text{PbO}_4 + 4\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{CaPb}_2\text{O}_6 + 3\text{Ca}(\text{OH})_2$. Durch Auslaugen mit W. oder verd. Essigsäure wird $\text{Ca}(\text{OH})_2$ entfernt, $\text{H}_2\text{CaPb}_2\text{O}_6$ verbleibt als gelbes Pulver. Kalte HNO_3 entzieht demselben nur sehr langsam CaO , während das Orthoplumbat $\text{Ca}_2\text{PbO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$ rasch u. vollständig in PbO_2 und CaN_2O_6 übergeführt wird; demnach ist die gelbe Verb. nicht als saures Plumbat, sondern als Ca-Salz einer Dibleisäure $\text{H}_4\text{Pb}_2\text{O}_6$ aufzufassen:



Durch Einw. von HNO_3 geht dieses Salz zunächst in die Verbindung $\text{CaH}_2\text{Pb}_2\text{O}_6$, ein graubraunes Pulver, das Ca-Salz einer Tribreisäure, über. Die Existenz weiterer Polyplumbate ist nach diesem wahrscheinlich. Mit diesen Polybleisäuren ist eine weitere Stütze für die Zugehörigkeit des Pb in seiner höchsten Oxydationsstufe zur Gruppe der vierwertigen Elemente gefunden. (Arch. d. Pharm. 232. 375—87. 10/7. Chem. Inst. d. Akad. Münster i. W.) SCHMITZ-DUMONT.

E. G. Clayton, *Die Darstellung von Kaliumquecksilberjodid*. Die gelben Nadeln der Verb. $2(\text{KJ} \cdot \text{HgJ}_2) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ werden bequem durch Eindampfung von Nessler'schem Reagens u. mehrtägiges Stehenlassen gewonnen. (Chem. News 70. 102. 31/8.) BODL.

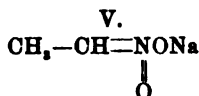
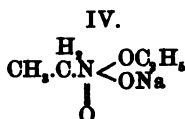
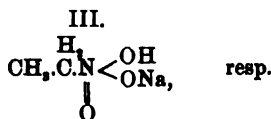
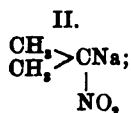
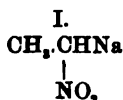
F. Foerster, *Über die chemische Natur der Metalllegierungen*. (Forta. zu S. 651.) Zur Entscheidung der Frage, ob eine Legierung einheitlich ist oder nicht, hat man bei einigen technisch-wichtigen Kupferlegierungen rein empirisch festgestellt, welche Zus. sie haben müßten, damit keine Seigerungserscheinungen auftreten. Ein geeignetes Mittel zur Feststellung der Homogenität einer Legierung bietet die mikroskopische Unters. MARTENS hat zuerst diese Methode zur Erforschung des Aufbaues der verschiedenen Eisensorten benutzt, indem er durch Anätzen oder Anlassen des Metalls die konstituierenden Bestandteile in scharfer Trennung voneinander dem bewaffneten Auge kenntlich machte. In ähnlicher Richtung giebt das kürzlich erschienene Buch von BEHRENS: „Das mikroskopische Gefüge der Metalle und Legierungen“, eine Fülle sorgfältiger Beobachtungen über den feineren Aufbau sehr vieler, praktisch verwendeter, starrer Legierungen. Das gemeinsame Gepräge derselben ist fast durchgehend ihre Inhomogenität. Die besten Aufschlüsse über den Charakter einer Legierung wird man durch eine kombinierte mikroskopische und chemische Unters. erhalten. Leider gelingt es aber nur selten, einzelne Bestandteile von Legierungen durch chemische Mittel rein abzuscheiden. — Die Inhomogenität ist für die mechanische Verwendbarkeit der Legierungen von besonderer Wichtigkeit, insofern die die anfangs ausgeschiedenen Krystalle umgebende Mutterlauge dieselben wie ein fester Cement verkittet u. so dem Ganzen oft hohe Festigkeit und Zähigkeit verleiht, während einheitlich erstarrte Legierungen oft wenig fest und sehr spröde sind.

Die krystallisierenden Legierungen sind nicht immer als wirkliche chemische Verbb. aufzufassen. Sie sind häufig isomorphe Mischungen, wie z. B. das künstliche u. das natürliche Silberamalgam. Auch die Beobachtung, daß die Legierungen oft eine Krystallform zeigen, welche von der jedem ihrer Bestandteile zukommenden verschieden ist, ist nach G. ROSE und RAMMELSBURG nicht beweisend für eine in der betr. Legierung vorliegende chemische Verb., da die Metalle in hervorragendem Maße die Eigenschaft der Heteromorphie besitzen u. diese besonders in Legierungen mit anderen Metallen an den Tag tritt. — Das chemische Verhalten der Legierungen charakterisiert sich zunächst durch ihre Löslichkeit. Da sich nun die Lösungstension der Metalle von derjenigen anderer Stoffe dadurch unterscheidet, daß bei den ersteren stets elektrisch geladene Ionen und nicht wie sonst elektrisch neutrale Moleküle in das Lösungsmittel hineingestossen werden, so thut sich das chemische Verhalten der Legierungen besonders in den von ihnen erzeugten elektromotorischen Kräften kund. Vf. entwickelt hier an dem Beispiele der Amalgame die interessanten Gesetzmäßigkeiten, welche für elektrische Ketten gelten, die aus Legierungen verschiedener Konzentration und der wssg. Lösung eines Salzes des legierten Metalles bestehen, Gesetzmäßigkeiten, welche ebenso von der relativen Lösungstension der betr. Komponenten abhängig sind, wie die Verdampfung von Fl. verschiedener Zus. von ihrer Dampftension. Diese Analogie gestattet eine Berechnung der elektromotorischen Kraft, welche in solchen elektrischen Ketten erzeugt wird. Aus der elektromotorischen Kraft wiederum hat sich bei Amalgamen das Molekulargewicht der im Quecksilber gelösten Metalle ermitteln lassen. (Fortsetzung folgt.)
(Naturw. Rundsch. 1894. 495—97.) MEYER.

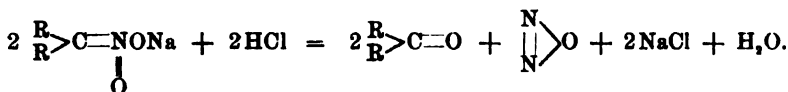
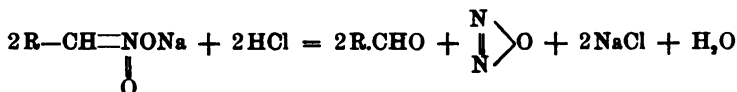
Organische Chemie.

J. U. Nef, Über die Konstitution der Salze der Nitroparaffine. Die saure Natur der primären und sekundären Nitroparaffine erklärt VICTOR MEYER durch die Annahme, daß die Nitrogruppe auf die mit ihr an dasselbe Kohlenstoffatom gebundenen Wasserstoffatome einen azidifizierenden Einfluß ausübe, und giebt dem Natriumnitroäthan die Formel I., dem sekundären Nitropropannatrium die Formel II.

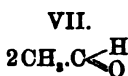
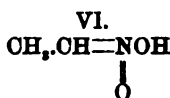
Nach Vf. ist diese Ansicht unrichtig, und in den Salzen der Nitroparaffine das Metall nicht direkt an Kohlenstoff, sondern an Sauerstoff gebunden. Bei der Bildung der Natriumsalze können wohl zunächst die Additionsprodd. III. und IV. auftreten, es wird dann aber in zweiter Linie W., resp. A. unter Bildung von Natriumnitroäthan (V.) abgespalten.



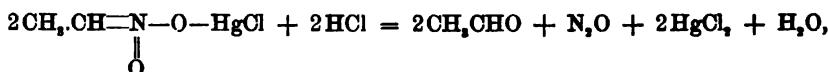
Für diese Ansicht spricht, daß es nach Vf. unter keiner Bedingung gelingt, die Salze glatt in die entsprechenden Nitroalkyle zurückzuführen. Die k. was. Lsg. eines Nitroparaffinnatriumsalzes giebt mit k. verd. Schwefelsäure oder Salzsäure keine Spur des Nitroparaffins, sondern es findet Spaltung in Stickoxydul (wohl aus HON=NOH durch Wasserabspaltung) u. Aldehyd, resp. Keton nach folgenden Gleichungen statt:



Natriumnitroäthan lieferte bei der Spaltung mit Säuren (H_2SO_4 , HCl) unter Grünfärbung und bedeutender Erwärmung Acetaldehyd und Stickoxydul, wobei als Nebenprodd. salpetrige Säure, Essigsäure u. schwefelsaures Hydroxylamin auftreten. Diese merkwürdige Spaltung erklärt Vf. so, daß aus dem Natriumnitroäthan durch die verd. Säure zunächst das Prod. VI. entsteht, welches als ein starkes Oxydationsmittel eine intramolekulare Oxydation zu VII. bewirkt, während der Stickstoff in VIII. übergeht.

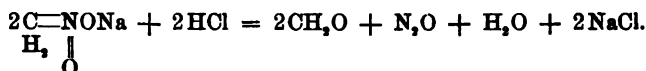


Nitroäthanquecksilberchlorid liefert bei der Spaltung durch Säuren (HCl) als Hauptprodd. Acetaldehyd und Stickoxydul nach der Gleichung:



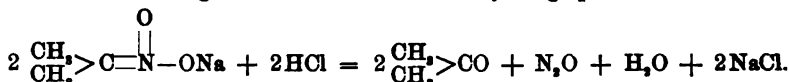
als Nebenprod. salpetrige Säure und salzsaures Hydroxylamin.

Natriumnitromethan, eine sehr unbeständige und merkwürdige Substanz, welche sich mit wenig W. spontan, zuweilen unter Explosion, zersetzt, giebt mit verd. H_2SO_4 oder HCl ohne Bildung einer Spur von Nitromethan, als Spaltungsprodukte Stickoxydul, Formaldehyd, salpetrige Säure, Kohlensäure und Hydroxylamin. Die Spaltung verläuft in ganz untergeordneter Weise nach der Gleichung:

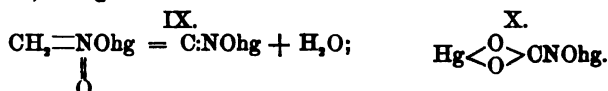


Es entsteht wohl bei derselben zunächst das Prod. $\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{N}-\text{OH} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$, welches

dann durch intramolekulare Rk. vorwiegend in $\text{O}=\text{C}-\text{NOH}$, CH_3-NOH , resp. deren Spaltungsprod. Kohlendioxyd, Hydroxylamin, salpetrige Säure zersetzt wird. Sekundäres Nitropropannatrium wird, analog den Nitroäthansalzen, in wss. Lsg. durch verd. Säuren ziemlich glatt in Aceton und Stickoxydul gespalten:



Synthese von Knallquecksilber aus Natriumnitromethan. Bei Zusatz einer wss. Lsg. von Nitromethannatrium zu einer Sublimatlösung entsteht ein weißer Nd. von höchstwahrscheinlich Quecksilbernitromethan (IX.), welches sehr bald sich gelb färbt und durch intramolekulare Oxydation unter Wasserverlust in Knallquecksilber $\text{O}=\text{NOhg}$ (weiß) übergeht.

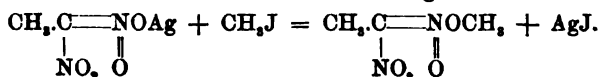


Das Knallquecksilber wurde aus der gelben unl. Substanz mit heißem W. ausgekocht. Das gelbe von V. MEYER und RILLIET erhaltene Salz ist höchstwahrscheinlich basisches Quecksilberkohlendioxydnoxim (X.), entstanden dadurch, daß das Knallquecksilber infolge seiner enormen Reaktionsfähigkeit im status nascendi Sauerstoff aufnimmt. Das Quecksilbernitromethan geht außerdem durch Abgabe von Sauerstoff in Quecksilberformoxim, $\text{H}_2\text{C}=\text{N}-\text{Ohg}$, über. Die gelbe, in W. unlös. Substanz ist stets Hauptprod., und entsteht z. B. gar kein Knallquecksilber, wenn man die Sublimatlg. vor Zusatz des Natriumsalzes erhitzt.

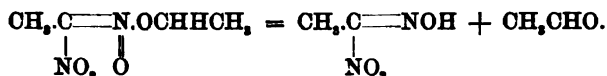
Einwirkung von Alkyljodüren auf Dinitroäthansilber. Beim langsamen Eintragen von Dinitroäthansilber (50 g) mit W. in Jodmethyl (100 g) tritt rasch Umsetzung in Jodsilber ein, und man erhält als saure Produkte Dinitroäthan und Äthylnitrolsäure (F. 88°) und als in Alkalien unl. Prodd. β -Dinitropropan, $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{NO}_2)_2$ (F. 55°, und sehr wahrscheinlich Äthylnitrolsäuremethylester, $\text{CH}_3-\text{C}(\text{NO}_2)=\text{NOCH}_3$. Gegen Ende der Rk. war sehr starker Geruch nach Formaldehyd aufgetreten.

Bei Einw. von Jodäthyl auf Dinitroäthansilber resultieren als saure Produkte Äthylnitrolsäure und Dinitroäthan, als neutrales Produkt ein Gemisch, welches sehr wahrscheinlich β -Dinitrobutan, $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{NO}_2)_2$, enthält.

Bei diesen Rkk. findet zunächst direkte Ersetzung des Metalls statt:

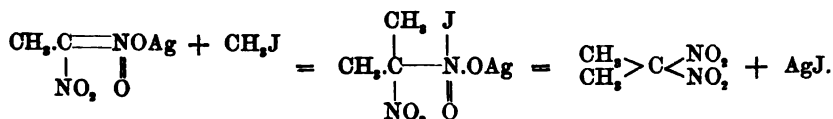


Die resultierenden Ester sind unbeständig und starke Oxydationsmittel, weshalb eine intramolekulare Oxydation unter Bildung von Formaldehyd, resp. Acetaldehyd und Äthylnitrolsäure statt hat:



Die Äthylnitrolsäure giebt mit überschüssigem Dinitroäthansilber Dinitroäthan und äthylnitrolsaures Silber, $\text{CH}_3\text{C}(\text{NO}_2)=\text{N.OAg}$, welches mit dem Alkyljodür Alkylester der Äthylnitrolsäure, $\text{CH}_3\text{C}(\text{NO}_2)=\text{NOR}$, erzeugen kann.

Das β -Dinitropropan bildet sich sehr wahrscheinlich durch eine Addition von Jodmethyl an das Dinitroäthansilber:

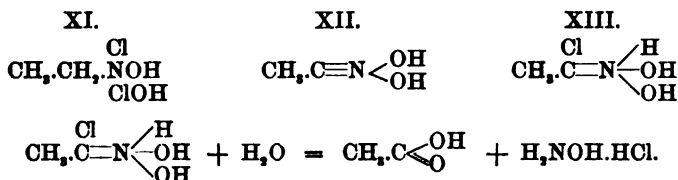


Einwirkung von Säurechloriden auf Nitroparaffinsalze. Man erhält mittels Chloracetyl, Chlorbenzoyl und Chlorkohlensäureäther neutrale und saure Produkte, welche weder fest werden, noch unzersetzt destilliert werden können. Versuche der Einw. des Chlorkohlensäureäthers auf Nitromethannatrium sollen aufgenommen werden.

Zum Schluß bemerkt Vf., daß durch diese Versuche die Hypothese von organischen Substanzen saurer Natur, welche in den Salzen das Metall direkt an C gebunden enthalten, beseitigt ist. Die einzigen Fälle organischer Substanzen mit direkt an C gebundenem Metall sind die Metallalkyle, die Metallcarbide u. die Metallderivate der wahren Acetylenkörper.

Die merkwürdige Spaltung des Nitroäthans durch konz. HCl in Essigsäure und Hydroxylamin verläuft nach obigen Vers., indem sich zunächst HCl anlagert (XI.), hierauf HCl wieder abgespalten (XII.) und von neuem in anderer Weise (XIII.) angelagert wird.

Dieses Prod. spaltet sich dann mit W. glatt in Essigsäure u. Hydroxylamin:

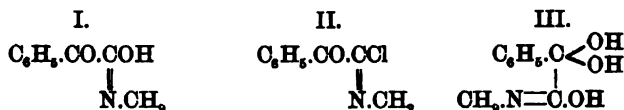


(LIEBIG's Ann. 280. 263—91. 29/8. Chicago. U. S. A. Kent. Chem. Univ.-Lab.)
WACHTER.

J. U. Nef, Über das zweiwertige Kohlenstoffatom. (2. Abhandlung, 92. II. 475.) Das zweiwertige Kohlenstoffatom zeigt sich in dem Methyl-, resp. Äthylisocyanid chemischen Rkk. bedeutend zugänglicher als bei den aromatischen Isocyaniden, jedoch sind die Rkk. jenen bei den arom. Körpern erhaltenen vollkommen analog.

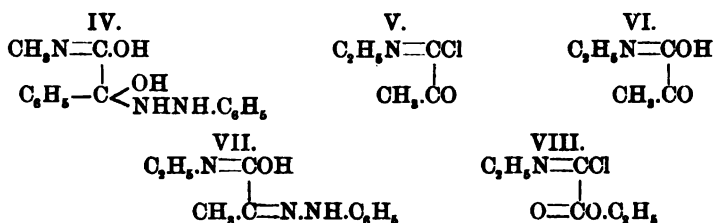
I. Über das Äthyl- u. Methylisocyanid. Beim Erhitzen (100°; $\frac{1}{2}$ Stunde; Rohr) von Methylisocyanid (10,2 ccm) mit Benzoylchlorid (27 g; 1 Mol.) resultiert *Benzoylameisensäuremethylamid* (I.), $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ (F. 74°, schwach gelbliche Prismen aus Ä.-Lg.; wl. in k. W., l. in h. W.; ll. in A., Ä. etc.), indem zunächst durch Addition das Imidchlorid (II.) entsteht. Durch Lösen des Amids in k. verd. Natronlauge und Zusatz von verd. Schwefelsäure läßt sich der sauren Lsg. durch Ä. ein Öl entziehen, das im Vakuum über H_2SO_4 fest wird und sehr wahrscheinlich ein polymeres Ben-

zoylameisensäuremethyamid (F. 143°, Nadeln aus Essigäther) darstellt. Das ölige Produkt ist ein Hydrat (III.).



Mit Phenylhydrazin (äther. Lsg.; 1 Mol.) giebt Benzoylameisensäuremethyamid (konz. äther. Lsg.; 0°) das *Benzoylameisensäuremethyamidphenylhydrazonhydrat* (IV.), $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}$, (weißer, flockiger Nd., unl. in W.; durch k. Natronlauge nicht in die Komponenten spaltbar). Diese Substanzen sind Derivate der Phenylglyoxyssäure.

Äthylisocyanid wird bei 210° noch nicht wesentlich verändert, dagegen bei 230 bis 255° (Rohr; 3 Stunden) in *Propionitril*, $\text{C}_3\text{H}_7\text{CN}$ (K. 97°, angenehm riechendes Öl) umgewandelt. — Beim Erhitzen mit Schwefel (3,1 g) und CS_2 (15 ccm) im Rohr auf 110–120° (2 Stunden) entsteht Äthylensulfid, $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}=\text{C}=\text{S}$ (K. 131°). — Eine mit Schwefelwasserstoff bei 0° gesättigte absol. alkohol. Lsg. (200 ccm) von Äthylisocyanid (10 ccm) wird beim Erhitzen (100°; 4 Stunden; Rohr) in *Thioformäthylamid*, $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}=\text{CH}(\text{SH})$ (K. 125° bei 14 mm, gelbliches Öl; schwach nach Schwefel riechend; langsam l. in W.) umgewandelt. Es ist das erste bekannte aliphatische Thioformamiderivat. — Bei Zusatz von Sulfurylchlorid (5,5 ccm) zu auf –15° abgekühlte absol. äth. Lsg. von Äthylisocyanid (5 ccm in 20 ccm Ä.) entsteht unter Gelbfärbung und SO_2 -Entwicklung Äthylisocyanchlorid (Äthylimidocarbonylchlorid), $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}=\text{CCl}$, (K. 102°, farbloses, sehr stechend riechendes Öl). — Äthylisocyanid (7,5 ccm) vereinigt sich mit Chloracetyl (6,5 ccm) bei 0° zu Äthylimidopyrpylchlorid (V.), welches aber bei der Destillation größtenteils in die Komponenten zerfällt (Auftreten des Geruches nach Isonitril). Das entstandene Äthylimidopyrpylchlorid wird durch W. in Brentraubensäureäthylamid (VI.) zersetzt, das Verfasser durch sein Phenylhydrazon (VII.), $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}$ (F. 165°, farblose, flächenreiche Krystalle aus A.) nachwies.



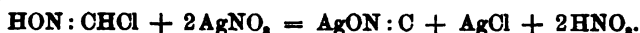
Phosgen wirkt auf Äthylisocyanid explosionsartig ein. — Chlorkohlensäureester wirkt auf Äthylisocyanid schon bei gewöhnlicher Temperatur. Bei 100° tritt völlige Umsetzung ein, indem zunächst das Additionsprod. VIII. entsteht, das sich gänzlich in Kohlendioxyd, Chloräthyl u. Äthylisocyanid spaltet. Letzteres polymerisiert sich größtenteils hierbei.

Es verhalten sich demnach die aliphatischen Isocyaninderivate entsprechend den aromatischen, nur sind sie reaktionsfähiger.

II. Die Knallsäure ist mit Carbyloxim identisch und enthält ein zweiwertiges Kohlenstoffatom $\text{C}=\text{NOH}$.

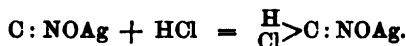
Bei der Behandlung von knallsauren Salzen mit verd. Salzsäure bildet sich entgegen der bisherigen Annahme keine Blausäure, sondern quantitativ *Formylchloridoxim*, $\text{HON}=\text{CHCl}$ (wasserhelle, durchsichtige, farblose, zentimeterlange Nadeln aus Ä. bei 0°, sehr giftig, riecht stechend und mit Luft verdünnt oder in verd. wss. Lsg. genau wie Blausäure). Der blausäureähnliche Geruch rührt wahrscheinlich von einer teilweisen Dissociation in HCl u. Carbyloxim $\text{C}=\text{NOH}$ her; auch die physiologischen

Wirkungen, Speichelfluss, Kratzen im Schlund und heftige Kopfschmerzen sind jenen der Blausäure täuschend ähnlich. Formylchloridoxim bringt auf der Haut weisse Blasen und tiefe, sehr langsam heilende Wunden hervor, wird weder von A., noch von W. zersetzt und giebt mit Silbernitrat in glatter Umsetzung Knallsilber und Chlorsilber:



Die Trennung der letzteren geschieht durch Digerieren mit wss. KCl-Lsg., Eindampfen zur Ausscheidung des Doppelsalzes $\text{AgON}:\text{C}$, $\text{KON}:\text{C}$ (farblose Nadeln; LIEBIG) und Eingießen der wss. Lsg. des letzteren in k. verd. HNO_3 . Es scheidet sich hierbei nicht $\text{C}_2\text{H}_5\text{AgN}_3\text{O}_3$ (acide fulminique, LIEBIG und GAY-LUSSAC), sondern Knallsilber $\text{AgON}:\text{C}$ aus. Die Analogie zwischen den knallsauren und blausauren Salzen ist ganz überraschend, aber erklärlich, da sie ganz analoge Derivate des Isocyans sind. Auch die physiologischen Eigenschaften der l. Salze $\text{MN}:\text{C}$ und $\text{MON}:\text{C}$ sind zum Verwechseln ähnlich.

Bei der Einw. von HCl auf Knallsilber findet zunächst Addition an das zweiwertige Kohlenstoffatom statt:



Dann setzt sich das Additionsprod. (lös. in W.) teilweise mit HCl in Formylchloridoxim und Chlorsilber um:



Es kann daher ein organ. Silbersalz mit HCl reagieren, ohne daß das Metall berührt wird.

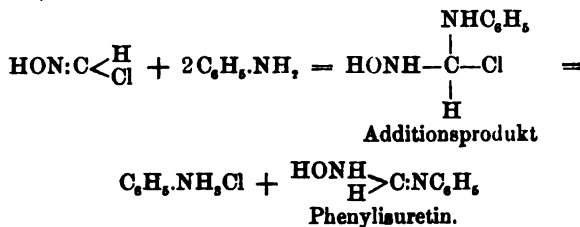
Auch im Natracetessigäther, $\text{CH}_3\text{C}(\text{ONa})=\text{CH}.\text{CO}_2\text{R}$, ist die doppelte Bindung so reaktiv, daß bei der Einw. von Äthyljodüren und Säurechloriden hauptsächlich oder ausschließlich eine Anlagerung an die doppelte Bindung stattfindet, und das Natrium intakt bleibt. Auch Schwefelwasserstoff addiert sich an Knallsilber zunächst zu $\text{AgON}:\text{CH}(\text{SH})$, welche Verb. sich dann mit H_2S teilweise in Schwefelsilber und Thioameisensäurehydroxamsäure $\text{HON}:\text{CH}(\text{SH})$ umsetzt.

Die von SCHOLVIEN beschriebene „freie Knallsäure“ war Formylsulfatoxim, $\text{HON}:\text{CH}(\text{OSO}_3\text{H})$, welches mit AgNO_3 Knallsilber giebt.

Knallsäuresalze lassen sich somit 1. aus Natriumnitromethan (mittels HgCl_2), 2. aus Formylchloridoxim (mittels AgNO_3), 3. aus Formylsulfatoxim (mittels AgNO_3) und 4. aus Thioameisenhydroxamsäure (mittels AgNO_3) darstellen.

1. $\text{CH}_3:\text{NO}-\text{ONa} + \text{HgCl}_2 = \text{C}:\text{NOHg} + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}.$
2. $\text{HClC}:\text{NOH} + 2\text{AgNO}_3 = \text{C}:\text{NOAg} + \text{AgCl} + 2\text{HNO}_3.$
3. $\text{HON}:\text{CH}(\text{OSO}_3\text{H}) + 3\text{AgNO}_3 = \text{C}:\text{NOAg} + \text{Ag}_2\text{SO}_4 + 3\text{HNO}_3.$
4. $\text{HON}:\text{CH}(\text{SH}) + 3\text{AgNO}_3 = \text{C}:\text{NOAg} + \text{Ag}_2\text{S} + 3\text{HNO}_3.$

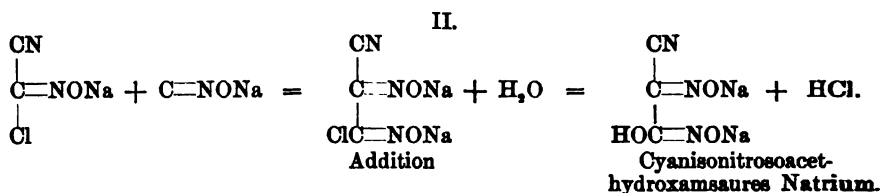
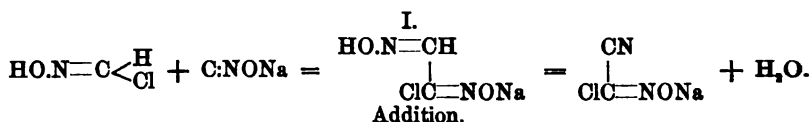
Bei Einw. äth. Lsgg. von Formylchloridoxim und Anilin erfolgt nach folgender Gleichung glatte Umwandlung in *Phenylisuretin*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{O}$ (F. 138° unter Zersetzung, farblose, flache Nadeln, resp. aus verd. Lsg. Blättchen; l. in Ä., W., stark basisch) und salzs. Anilin, wodurch die Konstitution des Formylchloridoxims festgestellt ist.



Beim Schmelzen, resp. Erwärmen mit Natronlauge wird Phenylisoretin in Phenylisocyanid, $C_6H_5N:C$, und Hydroxylamin, H_2NOH , gespalten. Die Anwesenheit von Phenylisoretin wurde durch Synthese aus salzs. Anilin u. Isoretin festgestellt.

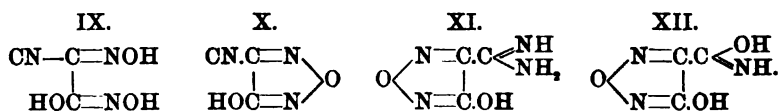
Beim Behandeln von Formylchloridoxim mit Ammoniak entsteht als gelbes Pulver das sekundäre Ammoniumsalz der Cyanisonitrosoacethydroxamsäure, aus welchem diese Säure selbst mittels HCl gewonnen wurde. Die Cyanisonitrosoacethydroxamsäure (IX.), $C_2H_5N_2O_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ (F. 117–118° unter Zers.; wasserhelle, farblose Prismen oder Würfel aus Ä. und etwas Lg.; quadratische Pyramiden aus Eg.; ll. in W., A., Ä.; wss. Lsg. mit FeCl₃ tief blutrot) giebt das primäre Silbersalz, $C_2H_5N_2O_4Ag$ (gelbe Prismen), das sekundäre Kaliumsalz, $C_2H_5N_2O_4K$, + H_2O (gelbes Krystallpulver), beim Stehenlassen der ammoniakalischen Lsg. an der Luft die drei EHRENBURG'schen Körper, ferner mit W. EHRENBURG's Isofulminursäure und eine sirupartige Säure, beim Erhitzen mit konz. Kalilauge unter Verlust von einem Atom Stickstoff (als Ammoniak) den Körper $C_2H_5N_2O_4K \cdot H_2O$ und schließlich beim Erhitzen (100°, Rohr) mit konz. HCl unter Spaltung Oxalsäure, Kohlendioxyd, Salmiak und salzsaures Hydroxylamin.

Formylchloridoxim wirkt auf Knallnatrium nach den Gleichungen:

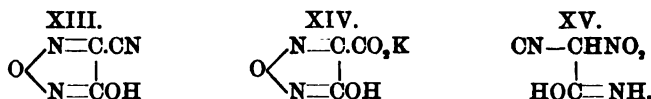


Analog wirkt Ammoniak auf Formylchloridoxim zunächst unter Spaltung in Salmiak und Knallammonium. Letzteres giebt dann mit Formylchloridoxim cyanisonitrosoacethydroxamsaures Ammonium.

Die Cyanisonitrosoacethydroxamsäure geht unter Wasserabspaltung in ein Fuzanderivat (X.) über, wodurch alle Rkk. aufgeklärt werden. EHRENBURG's Substanz $C_2H_5N_2O_4$ ist wahrscheinlich (XI.), seine Isofulminursäure Oxyfuzancarbonensäureamid (XII.).

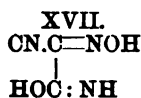
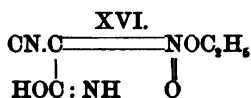


Die sirupartige Säure ist Oxyfuzancyanid (XIII.) und der Körper $C_2H_5N_2O_4K \cdot H_2O$ (s. o.) oxyfuzancarbonsaures Kali (XIV.).



III. Desoxyfulminursäure ist identisch mit Cyanisonitrosoacetamid. Nach LIEBIG und SCHICKOFF entsteht beim Kochen von Knallquecksilber mit Salmiak, resp. Chlorkalium und W. eine einbasische Säure $HC_2H_5N_2O_4$, die Fulminursäure, welcher

am wahrscheinlichsten die STEINER'sche Formel (XV.) zukommt. Dieselbe ist identisch mit Nitrocyanoacetamid u. muß ähnlich entstehen, wie z. B. Cyanisonitrosoacet-hydroxamsäure aus Formylchloridoxim und löslichen Knallsäuresalzen, was vom Vf. weiter entwickelt wird. Fulminursäures Silber giebt mit Jodäthyl eine Substanz $C_4H_7N_3O_4(C_2H_5)$, welche sich beim Kochen mit W. in Acetaldehyd und Desoxyfulminursäure, $C_4H_7N_3O_4$, spaltet. Entsprechend der Annahme, daß Fulminursäure und Nitrocyanoacetamid identisch sind, müßte hierbei zunächst der Äther (XVI.) resultieren, der dann beim Kochen mit W. durch intramolekulare Oxydation in Cyanisonitrosoacetamid (XVII.) und Acetaldehyd gespalten werden muß. In der That erwies sich die Desoxyfulminursäure mit Cyanisonitrosoacetamid als identisch.



IV. *Natriumferrofulminat (ferroknallsaures Natrium)*, $Na_2Fe(ON:C)_6 + 18H_2O$ (zentimeterlange gelbe Nadeln; zll. in k. W.; mit $FeCl_3$ tiefpurpurrot), erhalten aus Knallnatriumlg., etwas Natriumhydrat u. Ferrosulfat, giebt, wie Ferrocyannatrium, weder mit Natronlauge, noch mit Schwefelammon Eisenrk., ist ungleich weniger beständig als Ferrocyannatrium und wird u. a. durch HCl in der Kälte unter Rotfärbung in Formylchloridoxim übergeführt.

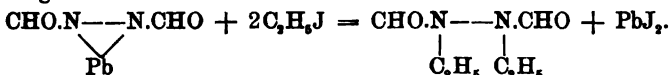
V. *Über die Knallsäure und deren Äther, die Carbyloximäther*, $C:NOR$. Die freie Knallsäure läßt sich aus den knallsauren Salzen mittels Säuren darstellen, da letztere immer auf das sehr reaktionsfähige zweiwertige Kohlenstoffatom einwirken. Die freie Knallsäure erscheint als eine äußerst unbeständige Substanz, deren Geruch von dem der Blausäure nicht unterschieden werden kann. Äther derselben wurden noch nicht isoliert, ihre Existenz ist aber nach den Beobachtungen des Vfs. wahrscheinlich. Bei Einw. von Jodäthyl auf Knallsilber entstehen hauptsächlich Äthylcyanat und Äthylcyanurat, während sehr wenig von einer nach Isonitrilen riechenden Substanz, sehr wahrscheinlich Äthylcarbyloxim, auftritt.

Beim Kochen von Isuretin in alkoh. Lsg. mit Natriumäthylat und Jodäthyl entsteht Äthylisoretin, $C_8H_9N_3O$ (K. 170—175°, angenehm schwach basisch riechendes Öl). Die Lsg. des Äthoxyformamidins in verd. HCl liefert mit $NaNO_2$ etc. sehr wahrscheinlich Äthoximformylchlorid, $C_2H_5ON=CHCl$, das beim Behandeln mit konz. Ätzalkalien Isonitrilgeruch, von Äthylcarbyloxim herrührend, auftreten läßt.

Bei Einw. von Chlf. und alkoh. Kali auf α -Benzylhydroxylamin zeigt sich ein starker, isonitrilähnlicher Geruch; es bildet sich aber nur sehr wenig von Benzylcarbyloxim, $C_6H_5ON:C$, wahrscheinlich da das Zwischenprod. $C_6H_5ON:CHCl$ sehr beständig ist und deshalb größtenteils in $C_6H_5ONH_2$, Ameisensäure und Chlorkalium gespalten wird. (LIEBIG's Ann. 280. 291—342. 29/8. Chicago, U. S. A. Kent. Chem. Univ.-Lab.)

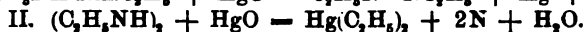
WACHTER.

C. D. Harries, *Äthanhydrazoäthan*. Zur Darst. des Diformyläthylhydrazins ging Vf. von dem Dinatriumdiformylhydrazin aus, um dies dann mit Jodäthyl zu behandeln. Die Dinatriumverb. ließ sich indes schwierig in größerer Menge isolieren, dagegen leicht eine entsprechende Bleiverbindung, die mit Jodäthyl nach der Gleichung reagiert:



Durch Abspaltung der Formylgruppe kann man hieraus das Äthanhydrazoäthan gewinnen. Das *Diformyläthanhydrazoäthan*, nach der eben gegebenen Gleichung dargestellt, bildet ein dickflüssiges Öl, das Neigung zum Krystallisieren zeigt, mit

Wasserdämpfen flüchtig ist und unter 20 mm Druck nicht ganz unzersetzt bei 120 bis 130° sd. Durch Erwärmen des Diformyläthanhydrazoäthans mit rauchender HCl erhält man *Äthanhydrazoäthan*, $C_2H_5NH.NHC_2H_5$. Dasselbe ist eine wasserhelle Fl. von ammoniakal. Geruch, die FEHLING'sche Lag. u. Silbernitrat reduziert. Es zeigt große Ähnlichkeit mit dem Äthylhydrazin FISCHER's u. ist wie dieses eine zweisäurige Base. Durch Queckkilveroxyd sollte das Äthanhydrazoäthan in Äthanazoäthan umgewandelt werden (I.), der Vorgang spielt sich aber in der Hauptsache nach Gleichung II. ab:



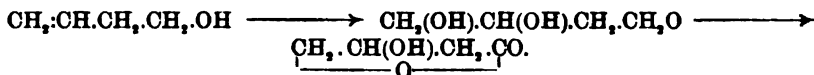
(Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 2276—82. 24/9.)

SACHSSE.

Georg Wagner, Synthese ungesättigter Alkohole. Eine vom Vf. und seinen Schülern ausgearbeitete allgemeine Darstellungsmethode ungesättigter Alkohole beruht auf der Einwirkung von Zink auf ein äquimolekulares Gemenge von Allyljodür mit einem Aldehyd. Das Reaktionsprodukt wird nach erschöpfter Einwirkung und nach Zugabe von viel Wasser abdestilliert, entwässert, fraktioniert, mittels Essigsäureanhydrid in Essigester umgewandelt und aus diesem der reine Alkohol durch Verseifen regeneriert. Die Aldehyde verhalten sich gegenüber dem Jodzinkalkyl den Ketonen analog, verbinden sich aber allein mit den Zinkalkylen.

Verbb. 1. *Methylallylcarbinol* (KUFSCHINOFF) (K. 115—116° bei 750 mm; D²⁰. 0,834, Fl.; Geruch ähnlich dem Äthylvinylcarbinol, l. in 8 Vol. W.) aus Acetaldehyd, addiert zwei Atome Brom (dickflüssiges Dibromid), liefert ein bei 133° sd. *Acetat* (D²⁰. 0,891), wird, wie (89. I. 41) angegeben, oxydiert. — 2. *Isobutylallylcarbinol* (SOKOLOFF) (K. 162—163° bei 748 mm, D²⁰. 0,834), aus Valeral, liefert das *Acetat* (K. 178,5—179,5°; D²⁰. 0,871), wird mittels KMnO₄ zu dem betreffenden Glycerin (F. 50°, seidenartige Tafeln aus Ä.; Geschmack süßlich), zu Isovaleriansäure, Ameisensäure und Isoamylxyessigsäure, (CH₃)₂CH.CH₂.CH(OH).CH₂.CO₂H (ölige Fl., wl. in W.) oxydiert. Letztere giebt das Silbersalz (Tafeln aus W.) und das Calciumsalz, (C₇H₁₃O₄)₂Ca + H₂O (radikale Nadeln). — 3. *Heptylallylcarbinol* (REMISOFF und KUFSCHINOFF) (K. 211—212° bei 751 mm, dicke Fl. von schwachem, önantholähnlichem Geruch), aus Önanthol, liefert das *Acetat* (K. 224—225°) und wird zu dem Glycerin (F. 78°, seidenartige Tafeln aus Ä.) zu Önanthylsäure und β-Oxynononsäure CH₃.(CH₂)₅.CH(OH).CH₂.CO₂H (F. 48—51°, Nadeln aus W.; wl. in k. W., ll. in h. W.) oxydiert.

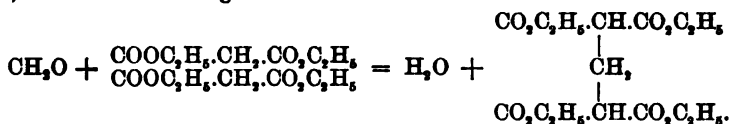
Es liefern demnach die drei ungesättigten Alkohole mit KMnO₄ Glycerine von welchen durch weitere Oxydation der beiden benachbarten Kohlenstoffatome, die um ein Kohlenstoffatom ärmeren β-Hydroxysäuren und aus diesen die Säuren der Essigsäurereihe gebildet werden. — 4. *Allylcarbinol* (GINZBERG) (K. 113,5° bei 748 mm, Fl. von ziemlich angenehmem, die Schleimhäute schwach angreifendem Geruch), aus Oxymethylen, liefert das Dibromid (K. 131—141° bei 16 mm unter geringer Zers.; ölige Fl.), das *Acetat* (K. 125° bei 750 mm; D²⁰. 0,934), ferner mittels KMnO₄ als Oxydationsprodd. das zugehörige Glycerin (K. 190—191° bei 18 mm; farblos, sehr hygroskopischer, süßer, zugleich brennend schmeckender Sirup) und Ameisensäure. Bei geeigneter Oxydation bildet sich aus dem Glycerin ein Oxyllakton, wahrscheinlich wie folgt:



(Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 2434—39. 24/9. [13/8.] Warschau. Chem.-org. Univ.-Lab.)

WACHTER.

E. Knövenagel, *Über eine Darstellungsweise der Glutarsäure*. Bringt man ein Mol. Formaldehyd (8 g 40%ig. wss. Lag.) mit 2 Mol. Malonsäureester (32 g) u. einer geringen Menge Diäthylamin (0,5 g) (oder Piperidin) unter Kühlung (Eiswasser) zusammen, läßt 12 Stunden bei Zimmertemperatur stehen, erhitzt dann einige Stunden auf dem Wasserbade, so bildet sich *Methylendimalonsäureester* (K. 197—198° bei 15 mm) nach der Gleichung:

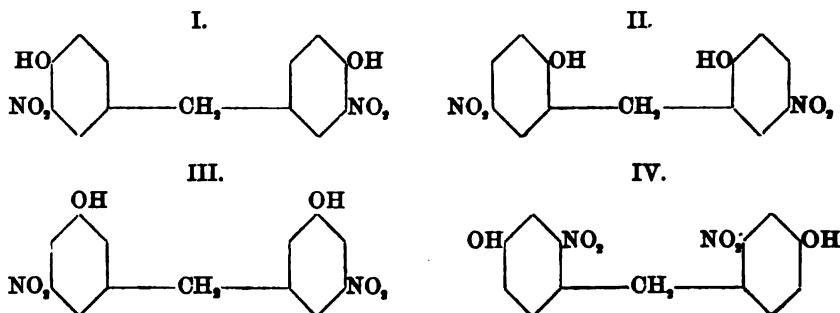


Nach dem Abheben des W. kann das Öl direkt im Vakuum destilliert werden. Die Überführung des Methylendimalonsäureesters in Glutarsäure (F. 97—98°) geschieht durch Erhitzen (6 Stunden) von 10 g desselben mit 10 g konz. wss. Salzsäure (verdünnt mit 10 ccm W.), Verdampfen zur Trockene und Dest. im Vakuum. Etwas gebildetes Anhydrid wird mit wenigen Tropfen W. in die Säure zurückverwandelt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 2345—46. 24/9. [14/8.] Heidelberg. Univ.-Lab.) **WACHTER**.

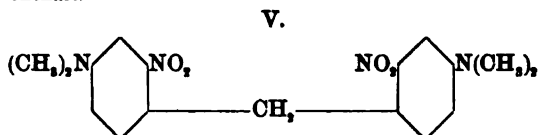
Fritz Pollak, *Studien über die synthetische Bildung von Mesoweinsäure und Traubensäure*. Die Addition von Blausäure an Glyoxal verläuft am besten, wenn 120 ccm einer alkoh. 25%ig. Glyoxallsg. mit alkoh. Blausäure in 5%igem Überschuss in verschlossener Flasche 1 Stunde auf 80—90° erhitzt werden. Das nach Abdestillieren des Alkohols erstarrte Prod. wird mit absol. Ä. aufgenommen und hinterläßt dabei eine harzige M., aus welcher charakterisierte Prodd. nicht gewonnen wurden. Der Ä. hinterläßt Krystalle, welche von einer zähen Mutterlauge durch Absaugen und Waschen mit Ä. befreit werden. Die Krystalle erweisen sich als *Mesoweinsäurenitril*, welche monoklin krystallisiert, bei 131° unter Zers. schm., sl. in W., A., Ä., wl. in Chlf. und Amylalkohol, fast unl. in CS₂, ist, sich als monomer erweist, ein Benzoat, F. 67—69°, und ein Diacetylprod., F. 75—77°, liefert. Die Konstitution des Nitrils wird erwiesen durch seine Verseifung mit HCl, bei der es in 25%iger Ausbeute *Mesoweinsäure* mit all ihren charakteristischen Eigenschaften liefert. — Di oben erwähnten zähen Mutterlaugen wurden, weil auf andere Weise krystallisierende Prodd. nicht entstanden, mit Essigsäureanhydrid acetyliert und lieferten dabei neben dem oben erwähnten Diacetylmesoweinsäurenitril ein zweites Diacetylderivat, welches sich als *Diacetyltraubensäurenitril*, F. 97—98°, erweist. Dies neue Diacetylprod. ist gleichfalls monomer und liefert bei der Verseifung mit HCl *Traubensäure*, welche durch ihre charakteristischen Eigenschaften identifiziert wurde. Das Traubensäurenitril selbst aus seinem Acetylderivat darzustellen, ist nicht gelungen. Durch besondere Verss. überzeugt sich Vf., daß das Traubensäurenitril in der zähen Mutterlauge nicht durch die Acetylierung selbst entstanden ist. Da frisch hergestellte Mutterlauge indessen kein Acetyltraubensäurenitril liefert, ist Vf. der Meinung, daß sich das Traubensäurenitril durch langes Stehen aus dem Mesoweinsäurenitril gebildet habe. (Monatshefte f. Chemie 15. 469—88. 30/8. [12/7.] Wien. I. Chem. Univ.-Lab.) **FROMM**.

M. Schöpf, *Kondensationen mit Formaldehyd*. Wie sich Amine und Phenole, namentlich die Diamine und Amidophenole, der m-Reihe mit Formaldehyd leicht zu Diphenylmethanderivaten kondensieren, so vermögen sich auch nitrierte aromatische Kohlenwasserstoffe mit Formaldehyd bei Gegenwart von viel konzentrierter Schwefelsäure zu vereinigen. Nach Angabe des DRP. 67 001 (Farbenfabriken vorm. FRIEDR. BAYER u. Co.) entsteht aus Formaldehyd und Nitrobenzol ein bei 174° schmelzendes *Dinitrodiphenylmethan*, welches mit dem DOER'schen p-Dinitroprod. identisch sein soll. Wie Verfasser durch Überführung in das entsprechende Benzo-

phenonderivat feststellt, liegt jedoch nicht das p-, sondern das bisher noch nicht bekannte *m*-Dinitrodiphenylmethan vor. Durch Oxydation mit Chromsäure entsteht Dinitrobenzophenon vom F. 148–149°; durch Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure das Diamidodiphenylmethan vom F. 47–48°. Im allgemeinen ist die Neigung der Nitrokohlenwasserstoffe, sich mit Formaldehyd zu kondensieren, nur schwach; der Eintritt der Hydroxylgruppe verstärkt dieselbe wesentlich. Die Konstitution der aus o- und p-Nitrophenol entstehenden Diphenylmethanderivate kann nach der obigen Erfahrung nur durch die Formeln I. und II. ausgedrückt werden, während für das *m*-Derivat die Formeln III. und IV. möglich sind, von denen



Vf. die letztere, nach welcher die Hydroxylgruppe die Stellung der Substituenten bestimmt hat, für allein annehmbar hält. Diese Ansicht wird dadurch gestützt, daß man bei der Kondensation von *m*-Nitrodimethylanilin mit Formaldehyd ein Prod. erhält, welches identisch ist mit der bei Nitrierung von Tetramethyldiamidodiphenylmethan entstehenden Verb. V., die unzweifelhaft die Nitrogruppen in o-Stellung zur Methylengruppe enthält.

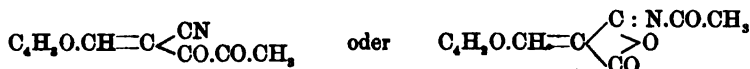


Wesentlich leichter geht die Rk. mit Formaldehyd vor sich, wenn man statt des Nitrobenzols Benzoësäure mit der schwächer negativen Carboxylgruppe anwendet. *Diphenylmethan-m-dicarbonsäure*, $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H}$, sintert bei 200°, schm. bei 220–225°; in W. swl., leichter in A., Aceton, Eg. (Fluoreszens). Die Säure hat die Carboxyle in Metastellung zur Methylengruppe, da sie weder mit der bekannten o-, F. 254,5°, noch mit der bisher unbekannten *Diphenylmethan-p-dicarbonsäure* identisch ist. Letztere wurde zum Vergleich aus dem *p*-Dicyandiphenylmethan, $\text{CH}_2 : (\text{C}_6\text{H}_4\text{.CN})_2$, F. 165°, K_{15} , 407–410°, dargestellt, welches aus der entsprechenden Amidverb. mittels der SANDMEYER'schen Methode gewonnen wurde. Die *p*-Dicarbonsäure bildet Nadeln aus A. F. 290°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 2321–26. 24/9. [10/8.] Berlin. Technol. Inst. d. Univ.) MEYER.

B. Fischer und B. Grützner, *Über Quecksilberformamid*. Vf. suchen das bisher nur in Lösung bekannte Quecksilberformamid, $\text{Hg}(\text{HCO.NH}_2)_2$, durch Lösen von Quecksilberoxyd in gerade hinreichender Menge Formamid bei gelinder Wärme und Eingießen der Lsg. in eine größere Menge 95%ig. A. zu gewinnen. Der resultierende weiße, amorphe Nd. ist indes eine basische Verb., HCO.NH.HgOH . Durch Lösen derselben in überschüssiger Salzsäure wird das Salz $(\text{HCO.NH.HgCl}) \cdot 3\text{HCl}$, nadelförmige, in W. ll. Krystalle, durch Eintropfen von konz. Quecksilberformamid-

lag. in Salzsäure das Salz $(\text{HCO.NH.Hg.Cl})\text{HCl}$ erhalten. (Arch. der Pharm. 232. 329—31. 10/6. Chem. Unters.-Amt u. Pharm. Inst. Breslau.) SCHMITZ-DUMONT.

R. Heuck, Über Furalcyanakrylsäure. Unter den Nebenprodd., welche Vf. bei der Darstellung des Furalmalonsäurediäthylesters erhielt, befand sich auch eine Verb., die sich mit verd. alkoh. Kali blau färbte und N-haltig war. Dieselbe liefs sich aus Cyanessigester, Furfurol und Essigsäureanhydrid bei 180° gewinnen und erwies sich als Furalcyanakrylsäureester, $\text{C}_4\text{H}_3\text{O.CH} : \text{C} \begin{smallmatrix} \text{CN} \\ \text{CO, C}_2\text{H}_5 \end{smallmatrix}$, F. 94°. Eine gute Ausbeute giebt die Kondensation von Furfurol und Cyanessigester durch Na in Alkohol gelöst (vgl. BECHERT, S. 364). Zur Darst. der freien Säure löste Vf. den Ester in möglichst wenig A., versetzte die Lsg. mit viel W. und erwärmte den entstandenen Brei mit 2 Mol. KOH bis zur Lsg. des Esters; nach dem Erkalten wird die freie Säure mit Salzsäure ausgefällt. Sie bildet gelbe, glänzende Nadeln; F. 218°. Furfurol u. Cyanessigsäure allein auf 160° erhitzt, liefern zwar auch die Furalcyanakrylsäure, aber eine weniger gute Ausbeute, als das zuvor erwähnte Verf. Die Säure liefert beim Erhitzen auf 220° ein gelbes Öl, wahrscheinlich das *Furancyanäthylen* dann mit Essigsäureanhydrid gekocht das in Bzl. u. Chlf. ll. *Acetylderivat*, F. 87°. Ob demselben die Konstitution:



zukommt, ist noch nicht festgestellt; die Acetylverb. zeigt die Eigenschaft, nach dem Schmelzen bei 90—95° fest zu werden und dann erst bei 160° zu schmelzen. Die neue, nur wl. Substanz läfst sich aus sd. Toluol leicht umkrystallisieren. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 2624—26. 24/9. [13/8.] Organ. Lab. d. Techn. Hochschule, Berlin.)

PROSKAUER.

E. Utescher, Sind Blütenhonige, welche eine abnorm hohe Menge Rohrzucker enthalten, verfälscht? Gegenüber HEFELMANN und den schweizerischen Analytikern (vergl. S. 656) bleibt Vf. dabei stehen, daß alle Honige, welche abnorme Mengen Rohrzucker enthalten, als verfälscht zu betrachten seien. Vf. spricht von einer „verfälschenden Handlung“ der Bienen, wenn diese Rohrzucker ohne Zuthun des Imkers aus nahegelegenen Zuckerraffinerien aufnehmen, er spricht ferner davon, daß Verfälschen nicht immer mit einer strafbaren Handlung verknüpft zu sein brauche, z. B. wenn ein Irrsinniger eine Fälschung begehe. Als Richtschnur für die Beurteilung dient Vf. die Definition für Honig: „Der Honig der Bienen ist der zuckerreiche Saft, den die Arbeitsbienen aus verschiedenen Blüten (dem Nektar und dem Pollen der Blüten) entnehmen, im Kropf verarbeiten u. in den Waben aufspeichern“. Diese Definition will Vf. allerdings nur für Blütenhonige beibehalten (also nicht für Honig im allgemeinen. D. Ref.). Im übrigen verweist Vf. auf den Entwurf des Codex alimentarius Austriacus, der für Rohrzucker eine höchste Grenze von 5% festsetzt, und auf die Gefahr, die für den Apotheker entstehe, wenn derselbe einen Honig mit 10% Rohrzucker bei einer Lieferung nicht zurückweisen könne. (Pharm. Centr.-H. 35. 552—54. Hamburg.)

HEFELMANN.

Ed. von Raumer, Die Zusammensetzung des Honigtaues und der Einflufs von an Honigtau reichen Sommern auf die Beschaffenheit des Bienenhonigs. Der zu den Analysen dienende Honigtau wurde von Ahornblättern durch Abwaschen derselben mit k. W. u. Eindampfen der so gewonnenen Lsg. dargestellt. Zwei Proben ergaben:

Trockensubstanz	75,12	84,08
Wasser . . .	24,88	15,92
	100,00	100,00

Zucker in 100 ccm Trockensubstanz	{ direkt 16,70	17,70
	{ invertiert 28,50	28,60
Dextrine nach der Vergärung mit Pilshefe . .	39,40	—
Asche	3,02	2,86
N-haltige, als Eiweiß berechnet	3,17	—

Auffallend ist der hohe Aschengehalt, der geringe Gehalt an Invertzucker und der hohe Gehalt an Rohrzucker. Die Summe der bei diesen Analysen gefundenen Substanzen betrug 74,09% der Trockensubstanz. Es mußten also noch andere Körper vorhanden sein, die zu den bei der Analyse berücksichtigten Gruppen nicht gehörten. Vf. suchte diese Zuckerbestimmung durch Vergärungsversuche an einer dritten Honigtauprobe zu kontrollieren, wobei 10,7% Zucker mehr (39,85%) als bei der direkten Bestimmung (29,14%) gefunden wurden. Setzt man die aus dem Alkoholgehalt berechnete Zuckermenge von 39,85, für den direkt nach Inversion gefundenen Zucker, 28,50%, ein, so erhält man nun als Summe 85,44% der Trockensubstanz. Es fehlen also noch immer 14,60%, die leider nicht ermittelt werden konnten.

Im Sommer 1893 wurde ein abnorm starker Honigtau beobachtet. Da Vf. bei dem hohen Dextringehalt desselben einen Einfluß auf den diesjährigen Honig vermutete, so untersuchte er vier Proben desselben nach den bisher üblichen Methoden. Die Resultate standen mit den bisherigen Erfahrungen, nach denen solche Mengen schwer vergärbbarer Stoffe bei sonst normalen Honigen nicht vorkommen, in Widerspruch. Auch waren die verhältnismäßig großen Fehlbeträge, nach Addierung aller bestimmten Bestandteile auffallend, die zwischen 3—15% betrugen. Es konnten diese Erscheinungen nur durch eine Verunreinigung des Honigs durch Einsammeln von Honigtau seitens der Bienen erklärt werden. Zu bemerken ist auch der für Honig sehr hohe Gehalt an Mineralbestandteilen, sowie an N-haltiger Substanz, der ebenfalls durch eine Verunreinigung des Honigs durch Honigtau erklärbar ist. Bei drei von diesen Honigproben wurde nun eine Kontrollbestimmung des Zuckers durch Vergärung ausgeführt und dabei Zahlen erhalten, die in allen Fällen die direkt gefundenen Zahlen (um 2,05—13,80) überragten. Dieser Umstand kann nur durch ein Zwischenprod. zwischen Zucker und Dextrin erklärt werden, das zwar gärunfähig ist, die FEHLING'sche Lsg. aber so gut wie gar nicht reduziert. Dieses vergärbare Dextrin ist fast in allen Honigen vorhanden, viele Honige, zumal solche, die von Coniferen gesammelt oder mit Honigtau verunreinigt sind, enthalten jedoch auch beträchtliche Mengen unvergärbbarer Dextrine.

Durch diese Erscheinungen wird die Unters. der Honige für den Analytiker sehr erschwert. Eine neue Methode der Honiguntersuchung durch Dialyse von OSKAR HÄNLE sollte diese Schwierigkeiten beseitigen. Dieselbe beruht darauf, daß Lsgg. von reinem Honig durch Dialyse jedes Drehungsvermögen verlieren sollen, während Stärkesirup und mit solchem verfälschte Honige nach der Dialyse noch starke Rechtsdrehung zeigen. Dieses HÄNLE'sche Verf. scheint auf der richtigen Beobachtung zu beruhen, daß die Dextrine des Honigs durch die Membran leichter diffundieren, als die des Stärkesirups und Kartoffelzuckers. Die Ausführung ist aber dahin zu modifizieren, daß nicht der Honig direkt zur Dialyse verwendet wird, sondern sein Vergärungsprod., da bei einer direkten Dialyse der Zucker selbst bei lange fortgesetzter Dialyse nicht völlig entfernt werden kann. Die Dextrine des Honigtaues erfahren wahrscheinlich eine Veränderung im Honigmagen der Bienen, so daß ihre Dialysierbarkeit vermehrt wird. (Z. anal. Chem. 33. 397—408.) SACHSSE.

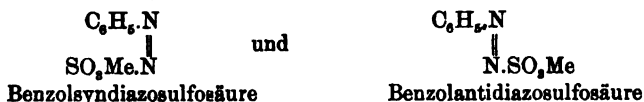
C. A. Lobry de Bruyn und F. H. van Leent, *Über die Maltose und ihr Anhydrid*. Während der Milchzucker, aus wss. Lsg. abgedampft, ein krystallines, ill. Anhydrid mit Hemirotaion, durch Entwässerung des trockenen Zuckers bei 130° aber das gewöhnliche Anhydrid mit Birotation giebt, verhält sich die isomere Maltose

bei der Anhydridbildung in anderer Weise. Aus der Maltose entsteht nämlich, sowohl durch Erwärmen in Vacuo auf 105°, als auch durch Erwärmen auf 130—135° in einer Platinschale, als auch durch Behandlung mit absol. A. stets dasselbe Anhydrid, dessen Drehungsvermögen unmittelbar nach der Lag. den normalen Wert etwas übersteigt, aber innerhalb 24 Stunden langsam sinkt. Dieses Anhydrid ist amorph, glasig gefärbt und außerordentlich hygroskopisch und geht beim Liegen an der Luft wieder in Maltose über. Die Eigenschaften des *Maltoseanhydrids* sind im Punkte des Drehungsvermögens und der Wasseranziehung gleich denen des Isomaltoseanhydrids. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 13. 218—22. August. Amsterdam. Marine-laboratorium.) FROMM.

Carl Boettinger, *Über Harnstoffabkömmlinge der Tribrombrenztraubensäure*. Tribrombrenztraubensäure zersetzt sich beim Kochen der wss. Leg., bei gewöhnlicher Temperatur wird durch Ammoniak Bromoform, Oxalsäure u. wenig CO₂ abgespalten. Durch Verreiben von 1 Mol. der Säure mit 2 Mol. Harnstoff oder Sulfoharnstoff unter Zusatz von A., Krystallisieren der M. aus absol. A. wird tribrombrenztraubensaurer Harnstoff erhalten, C₆H₃Br₃N₂O₆, salpeterähnliche Krystalle, swl. in k. W., F. 125° unter Zers. Aus der mit A. von diesem Körper getrennten sirupösen Mutterlange krystallisiert Tribrombrenztraubensäureädiureid, C₆H₃Br₃N₂O₄, kleine, farblose Krystalle, swl. in k. W., F. 198—199°. (Arch. der Pharm. 232. 346—49. 6/7. 5/7. Darmstadt. Priv.-Lab.) SCHMITZ-DUMONT.

Carl Boettinger, *Über eine neue Bildungsweise der Sulfuvinursäure*. Durch Verreiben von 3 Gewichtsteilen Tribrombrenztraubensäure mit 2 Gewichtsteilen Sulfoharnstoff entsteht unter heftiger Rk. genannte Verb., wobei aus dem Sulfoharnstoff abgespaltener H₂S zunächst die Tribrombrenztraubensäure reduziert wird. Im Gegensatz zu den Angaben von NENCKI u. SIEBERT enthält die so gewonnene Verb. nicht 2H₂O, welche bei 110° entweichen. (Arch. d. Pharm. 232. 349—51. 12/7. 11/7. Darmstadt. Priv.-Lab.) SCHMITZ-DUMONT.

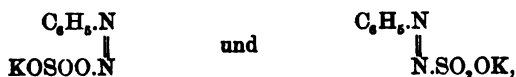
A. Hantzsch, *Bemerkungen über Stereoisomerie der benzoldiazosulfosauren Salze*. Es bestehen zwei verschiedene Salzreihen der Benzoldiazosulfosäure, C₆H₅.NN.SO₂Me, deren Verhalten nach Vf. (S. 324) auf Stereoisomerie:



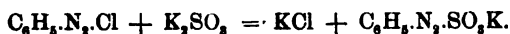
zurückgeführt werden kann. Gegen die Möglichkeit einer Strukturisomerie im Sinne der Formeln:



sprechen folgende Thatsachen: 1. Es bliebe bei dieser Strukturisomerie unaufgeklärt, warum das orange labile Salz eine echte Diazoverb., das gelbe stabile Salz eine Isodiazoverbindung ist. — 2. Nimmt man sowohl verschiedene Konstitution als auch verschiedene Konfiguration an, wie folgt:



so wären diese Salze die ersten u. einzigen Repräsentanten der bisher noch nirgends nachgewiesenen strukturisomeren Salze. — 3. Die beiden Kaliumsalze entstehen nach der Gleichung:



Es führt die Einw. von Kaliumsulfid in allen analogen Fällen direkt zu Sulfosäuren und nie zu Sulfiten, was auch speziell für Stickstoffverb. gilt. Somit werden aus Diazosalzen und Alkalisulfiten ebenfalls Sulfosäuren und nicht Sulfite entstehen. — 4. Die Umlagerung des orangen Salzes in das gelbe, welche sehr glatt bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt, müßte unter Loslösung der Gruppe OSO_2K vom Stickstoff und Wiederanlagerung als SO_2K geschehen, was eine ziemlich eingreifende Atomverschiebung bedeuten würde. Stereochemisch dagegen wäre dieselbe eine der zahlreichen Übergänge der labilen in die stabile Form. — 5. Die Strukturverschiedenheit erklärt nicht, daß beide Salze farbig sind. — 6. Das Verhalten des orangefarbenen Salzes entspricht nicht dem eines Doppelsalzes der schwefligen Säure mit Kalium u. Diazobenzol, da es in alkal. Lag. entsteht und darin auch beständig ist, während es, wenn es echtes Diazobenzolkaliumsulfid wäre, in schwefligsaures Salz u. Diazobenzol zersetzt werden müßte. — Die Salze müssen daher stereoisomer sein. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 2099–2102. 24/9. [16/7.] Würzburg.) WACHTER.

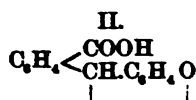
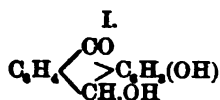
A. Bistrzycki und G. J. Oehlert, *Über Kondensationsprodukte von o-Aldehydsäuren mit Phenolen* (I. Mitteilung). Die Kondensation von Aldehyden mit Phenolen nach BAEYER ist von C. LIEBERMANN und SEIDLER auf die Opiansäure übertragen worden; Vff. haben dieselben für die Phthalaldehydsäure, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{COOH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{COH} \end{smallmatrix}$, angewendet.

Verwendet man H_2SO_4 von 66° B ϕ , so entstehen gefärbte Verb., dagegen farblose, wenn 57° B ϕ (73 $\frac{1}{2}$ ige) Säure benutzt wurde. Das Kondensationsprod. von Phthalaldehydsäure und Phenol mittels Schwefelsäure, 57° B ϕ , ist das *Oxyphenylphtalid*,

$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4\text{OH} \end{smallmatrix}$, F. 148–151° C.; diese Konstitution wird aus der Zus. der unten beschriebenen Nitro- und Bromderivate geschlossen, so daß die Verbindung nach der Gleichung entstanden ist:



Die beiden anderen noch in Betracht kommenden Formeln sind:



Bei der Acetylierung entstand ein in Sodalsg. unl. Monoacetylderivat; die Verb. von Formel I. hätte ein Diacetylderivat, die Formel II. eine dem Aurin ähnliche Acetylverb. liefern müssen. Das Oxyphenylphtalid ähnelt dem Phenolphtalein und reagiert mit NH_4OH unter den von FRIEDLÄNDER angegebenen Bedingungen wie das Phenolphtalein; doch gelang es nicht, den entstehenden Körper in reiner Form zu erhalten; die alkalischen Lösungen des Oxyphenylphtalids sind farblos. Beim Destillieren über Zinkstaub bildet sich Anthracen. — *Nitroxoxyphenylphtalid* schmilzt bei 152–153° C., *Dibromoxyphenylphtalid* bei 224° C. Die Nitro- und Bromatome befinden sich im Phenolrest; *Acetyloxoxyphenylphtalid* schm. bei 125–126,5°.

Die Veru., o-Nitro-, α -Dinitro- und o-Amidophenol, ferner Phenetol mit Phthalaldehydsäure zu kondensieren, hatten nicht den gewünschten Erfolg. Mit Kresol

wurde das *m-Kresylphtalid*, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH.C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2(\text{OH})^m \end{smallmatrix}$, F. 169–170°, gewonnen.

Das *Resorcylophtalid*, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH.C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2^m \end{smallmatrix} + \text{H}_2\text{O}$, schmilzt bei ca. 130° C., das

Dibromresorcylophthalid, $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH} \cdot C_6H_4 \cdot HBr, (OH)_2 \end{smallmatrix}$, F. 197—199°. — *Orcylophthalid*

schmilzt bei 241—242°, $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH} \cdot C_6H_4 \cdot OH, (OH)_2 \end{smallmatrix}$, das *Pyrogallolophthalid*,

$C_6H_3 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH} \cdot C_6H_3 \cdot OH, (OH)_2 \end{smallmatrix}$, bei 175—177°; das letztere besitzt, im Vakuum getrocknet, 1 Mol. H_2O .

Die Opiansäure liefert mit Phenolen und H_2SO_4 von 57° B ϕ . ebenfalls farblose Kondensationsprodukte, deren Alkalilösungen farblos sind: *Oxyphenylmekonin*,

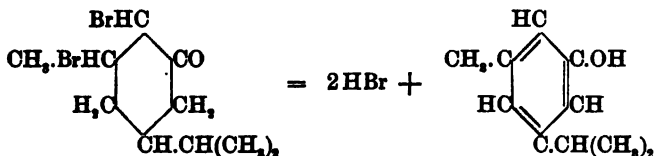
$(CH_3O)_2 \cdot C_6H_3 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH} \cdot C_6H_3 \cdot OH \end{smallmatrix}$, schm. bei 160—170° C., das *Nitrooxyphenylmekonin*

bei 177—180° C., das *Dibromoxyphenylmekonin* bei 195,5—196,5° C. — *m-Kresyl-*

mekonin, $(CH_3O)_2 \cdot C_6H_3 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH} \cdot C_6H_3 \cdot (CH_3)_2(OH)_2 \end{smallmatrix}$, ll. in A. und Eg. Nitro- u. Brom-

opiansäure lassen sich mit Phenolen unter den für Opiansäure angeführten Bedingungen nicht kondensieren, Verss., o-Aldehydsäuren mit tertiären aromatischen Aminen zu kondensieren, sind im Gange. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 2632—40. 24/9. [26/6.])
Organ. Lab. d. Techn. Hochsch. Berlin.) PROSKAUER.

E. Knövenagel, *Synthese des symmetrischen Carvacrols*. Wird m-Campher (3-Methyl-5-isopropyl- Δ^2 -keto-R-hexen; aus Acetessigester und Isobutylaldehyd) in der Kälte in Eg.-Lsg. mit zwei Atomen Br zusammengebracht, so entsteht ein unbeständiges Dibromid, welches schon bei gewöhnlicher Temperatur HBr abspaltet u. bei höherer Temperatur unter Übergang in *s-Carvacrol* (F. 54°; K. 241°, Geruch phenolartig; äußerst ll. in Alkali; mit $FeCl_3$ keine Färbung) alles Brom als HBr nach folgender Gleichung verliert:



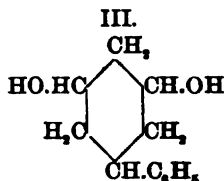
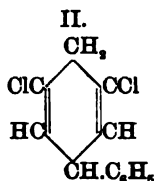
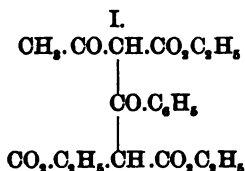
Mit überschüssigem Brom liefert *s-Carvacrol* ein Tribromid (F. 118°, ll. in Chlf., w. Ä. etc.). (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 2347. 24/9. [14/8.] Heidelberg. Chem. Univ.-Laboratorium.)
WACHTER.

E. Knövenagel, *Über Derivate des 1,3-Diketocyclohexans (Dihydroresorcins)*. Nach den Beobachtungen ist es einerlei, ob man Acetessigester auf Zimmtsäureester (A. MICHAEL und P. FREER 91. I. 916) oder Malonsäureester auf Benzylidenacetone (Vf.), resp. auf Benzylidenacetessigester (H. VIETH) einwirken läßt, immer wird als Endprod. *5-Phenyl-1,3-diketocyclohexan* (F. 187—188°, kaum l. in W., Lg., Bzl.; l. in Ä.; ll. in A., Eg., Alkalien; F. nach VORLÄNDER 184°, nach MICHAEL 184—185°) erhalten. Die Verss. des Vfs. bestätigten nun die Vermutung, daß allgemein aus δ -Ketonsäureestern, welche dem Carboxäthyl an sechster Stelle ein Methyl gegenüber enthalten, durch Alkohol abspaltende Mittel Derivate des 1,3-Diketocyclohexans entstehen.

Bei Einw. von Diäthylamin auf ein Gemenge gleicher Moleküle Benzylidenacetessigester und Malonsäureester lagern sich die beiden Komponenten zum *Malonsäureesterbenzylidenacetessigester* (I.), (F. 148°, weisse Nadeln aus h. verd. A.; l. in Chlf.,

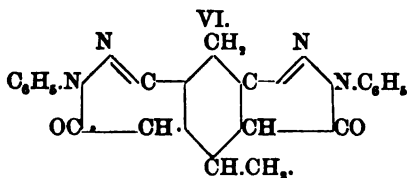
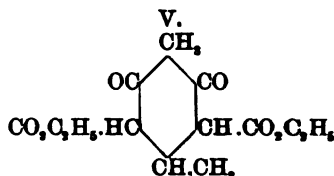
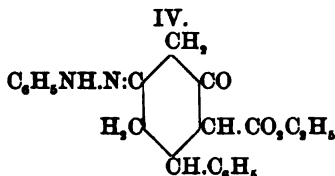
A., Eg.) zusammen. Letzterer giebt mit kalter alkohol. Kalilauge das Kaliumsalz des 5-Phenyl-4,6-dicarboxäthyl-1,3-diketocyclohexan (Krystallbrei), aus welchem mittels HCl das entsprechende Diketocyclohexan (F. 156°, wl. in Ä., l. in A.) gewonnen wird. Erwärmt man hingegen den Ester (I.) mit alkoh. Kalilauge (5–6 Mol. KOH), so tritt Verseifung ein, und es resultiert mittels konz. HCl unter starker CO₂-Entwicklung das 5-Phenyl-1,3-diketocyclohexan (s. o.). Letzteres (1 Mol.) giebt mit PCl₅ (2 Mol.) in Chlf.-Lsg. in der Kälte ein Dichlordihydrodiphenyl (II.?) (K. 178–179° bei 22 mm unter geringer Zers.; stark lichtbrechendes Öl).

Durch Natrium u. A. wird das 5-Phenyl-1,3-diketocyclohexan zu wahrscheinlich Dihydroxyhexahydrodiphenyl (III.), einem Derivat des m-Chinitis, reduziert.



Äthylmalonsäureester lagert sich bei Ggw. von Diäthylamin an Benzylidenacetessigester zu Äthylmalonsäureesterbenzylidenacetessigester (F. 154°, Krystalle aus A.). — Phenylhydrazin wirkt auf 5-Phenyl-6-carboxäthyl-1,3-diketocyclohexan unter Bildung von wahrscheinlich dem Körper IV. (F. 130°, hellgelbe Schuppen aus verd. A.).

Malonsäureester giebt mit Äthylidenacetessigester und Kaliumalkoholat ein Kaliumsalz, welches mit konz. Salzsäure das 5-Methyl-4,6-dicarboxäthyl-1,3-diketocyclohexan (V.) (F. 85°, flache Krystalle aus Bzl; l. in CS₂, Chlf., etc.) liefert. Aus letzterem entsteht mittels Phenylhydrazin ein Hexamethyldiendipyraxolon (VI.) (F. 315°, wl. in h. A., Eg., l. in Alkalien und Säuren).



(Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 2337–45. 24/9. [14/8.] Heidelberg. Univ.-Lab.) WACHTER.

L. Gattermann und H. Rüd. Über die Kondensation aromatischer Alkohole mit Nitrokohlenwasserstoffen. Primäre aromatische Alkohole und Kohlenwasserstoffe kondensieren sich bei Ggw. von Schwefelsäure zu Derivaten des Diphenylmethans. Diese Rk. läßt sich auch auf Nitroalkohole und Nitrokohlenwasserstoffe ausdehnen. Es entstehen so Nitroderivate des Diphenylmethans, welche in beiden Benzolkernen eine Nitrogruppe enthalten (vgl. 94. I. 147). p-Nitrobenzylacetat und Nitrobenzol kondensieren sich unter Abspaltung von Essigsäure zu m-p-Dinitrodiphenylmethan. lange, seidenglänzende, farblose Nadeln, F. 103–104°. Bei der Reduktion mit Zinnchlorür entsteht m-p-Diamidodiphenylmethan, glänzende, an der Luft sich bräunende Blättchen, F. 89–90°. Die Oxydation des Dinitrokörpers mit Chromsäure in Eg.

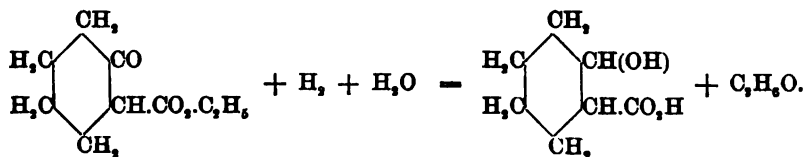
liefert *m-p*-Dinitrobenzophenon, schwach gelb gefärbte Nadeln, F. 175°, dessen Reduktion *m-p*-Diamidobenzophenon, gelbe Prismen, F. 121–122° (nach dem Trocknen bei 100°) ergibt. Diacetylderivat, F. 218°. Aus dem Diamidoderivat entsteht mit Natriumnitrit das Dioxymbenzophenon, farblose Nadeln, F. 200°. — Da die der *p-o*- und der *p-p*-Reihe angehörigen Dinitro- und Diamidobenzophenone bekannt u. nicht identisch mit den neu dargestellten Verbb. sind, so bleibt für das Dinitrodiphenylmethan und die angeführten Derivate nur die *p-m*-Stellung übrig.

Aus *m*-Nitrobenzylalkohol und Nitrobenzol wurde ganz analog *m-m*-Dinitrodiphenylmethan erhalten. Kleine Blättchen, F. 172°. Daraus entsteht durch Oxydation ein Dinitrobenzophenon, F. 151°, ein Diamidobenzophenon, F. 173–174°, und ein Dioxymbenzophenon, F. 163–164°. Die drei letzteren Verbb. sind mit dem von STÄDEL dargestellten β -Dinitrobenzophenon etc. identisch. — *p*-Nitrobenzylacetat und *o*-Nitrotoluol kondensieren sich zu *m-p*-Dinitrophenyltolylmethan, lange, weißse Nadeln, F. 143°; ebenso entsteht aus *m*-Nitrobenzylalkohol und *o*-Nitrotoluol das *m-m*-Dinitrophenyltolylmethan, glänzende Blättchen, F. 139–140°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 2293–97. 24/9. [11/8.] Heidelberg. Univ.-Lab.) MEYER.

H. Biltz, *Phenylhydrazone des Salicylaldehyds*. Bei der Einw. von Phenylhydrazin auf Salicylaldehyd (18 g des Aldehyds in 200 ccm Lg. werden in 16 g Ph., in 50 ccm Ä. gel., eingegossen) scheidet sich ein Hydrason, F. 142°, in feinen Krystallen ab. Aus der Mutterlauge erhält man in geringen Mengen ein weiteres Hydrason, F. 104–105°, welches sich beim Erwärmen mit Ä. leicht in das höher schmelzende umwandelt. Beide sind stereochemisch isomer. Beim Erwärmen des Salicylaldehydphenylhydrazons mit alkoh. Kali bildet sich ein polymeres Hydrason, (C₁₁H₁₁N₂O), (Molekulargewichtsbest. nach der Siedemethode), F. 265°; aus Nitrobenzol; monoklin. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 2288–90. 24/9. [4/8.] Greifswald. Univ.-Lab.) MEYER.

A. Angeli und P. Mole, *Diisosaftrol und Cubebin*. Um das *Diisosaftrol* darzustellen, erhitzt man in geschlossenen Röhren gleiche Volume Isosaftrol und Ä., der mit HCl gesättigt ist. Der Inhalt der Röhre ist eine dichte, braune, gefärbte M., die mit W. und dann mit Ä. gewaschen wird. Man l. dann in Ä. auf und erhält aus dieser Lsg. nach einiger Zeit eine weißse, krystallinische M., die dann aus W. umkrystallisiert wird. Die Verb. schm. bei 145° und hat die Formel C₁₀H₁₀O₂, die aber nach dem Ausfalle der kryoskopischen Bestimmung auf (C₁₀H₁₀O₂)₂, verdoppelt werden muß. Behandelt man das *Diisosaftrol* mit Brom, so erhält man ein Bromderivat, das wahrscheinlich zweifach bromiert ist und große Ähnlichkeit mit einem Bromderivat hat, das man aus dem Cubebin erhält. Bei der Darst. desselben wurde nach WEIDEL (77. 647) verfahren, der dadurch zu C₁₀H₇Br₂O₂ gelangte, während Vf. nur C₁₀H₇Br₂O₂ erhielt. (Gaz. chim. ital. 24. II. 127–30. 31/8.) SACHSSE.

W. Dieckmann, *Reduktion des β -Keto-hexamethylencarbonsäureesters zur Hexahydrosalicylsäure*. Wie kürzlich mitgeteilt, läßt sich der Pimelinsäureäther mittels Natrium zum β -Keto-hexamethylencarbonsäureäther kondensieren. Letzterer nimmt bei der Behandlung mit Natriumamalgam (3%ig; allmählich zugegeben; Lsg. stets schwach sauer gehalten) Wasserstoff unter gleichzeitiger Verseifung auf und geht in *Hexahydrosalicylsäure* (β -Oxyhexamethylencarbonsäure oder β -Oxyhexahydrobenzoësäure), C₇H₁₂O₅ (F. 111°, kleine, farbl. Krystalle aus W.; sl. in W., Ä., Bzl.; beständig gegen Permanganat) über:



Derivate der Hexahydrosalicylsäure: 1. *Natriumsalz*, $C_6H_{11}O_3Na$, II. kristallin. Pulver. — 2. *Bariumsalz*, $(C_6H_{11}O_3)_2Ba + H_2O$, Nadeln, l. in W., durch A. gefällt. — Die Hexahydrosalicylsäure erwies sich mit der von EINHORN u. MEYENBERG (S. 752) aus der Hexahydroanthranilsäure erhaltenen Säure identisch. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 2475—77. 24/9. [14/8.] München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wissensch.)

WACHTER.

Georg Gregor, *Über die Einwirkung von Jodmethyl auf Resacetophenonkalium*. Bei der Einw. von Jodäthyl auf Resacetophenonkalium entsteht, neben dem von A. WECHSLER (S. 87) beschriebenen Diäthylderivat, der in KOH l. *Resacetophenonmonoäthyläther*, F. 48, dessen was. Leg. von Eisenchlorid rotbraun mit einem Stich ins Violette gefärbt wird. — Die Einw. von Jodmethyl auf Resacetophenonkalium ergibt, ungleich der Einw. von Jodäthyl, zwei in KOH unl. Prodd., welche durch ihre verschiedene Fällbarkeit durch W. aus A. getrennt werden; nämlich *Resacetophenondimethyläther*, welcher nicht ganz rein vom F. 29—32° erhalten wurde, u. ein *Dimethylresacetophenon*, F. 80—81°, in welchem eine Methylgruppe direkt an den Benzolring gebunden ist, während die andere in Form von Methoxyl vorhanden ist. Versuche, diese Ansicht, welche sich aus der Methoxylbestimmung ergibt, durch die Oxydation der Substanz zu stützen, führten nicht zu dem gewünschten Resultat. Das bei dieser Rk. in KOH gelöst bleibende besteht aus Resacetophenon und *Resacetophenonmonomethyläther*, F. 49°, welcher von Eisenchlorid dunkelrotbraun gefärbt wird. (Monatshefte f. Chemie 15. 437—45. 30/8. [12/7.]* Czernowitz. Chem. Univ.-Lab. d. Prof. PRIBRAM.)

FROMM.

Moses Kann u. Julius Tafel, *Über α -Phenyläthylamin (Amino-1^a-äthylbenzen)*. Das α -Phenyläthylamin, $C_6H_5.CH(NH_2).CH_3$, ist von TAFEL durch Reduktion des Acetophenonphenylhydrazons, von LEUCKART durch Einw. von Acetophenon auf Ammoniumformiat und von KRAFFT aus Acetophenonoxim durch Reduktion mit Natriumamalgam und Essigsäure gewonnen worden. Wie Vf. angeben, kann die Substanz sowohl aus dem Oxim als dem Hydrazon des Acetophenons mit gleichem Erfolge dargestellt werden. Derivate des α -Phenyläthylamins: *Phenyläthylaminnitrit*, durch Schütteln der Base mit Silbernitrit unter Ä. gewonnen, ist in W. u. A. sl., F. 75° (unter Zers.), *Acetylphenyläthylamin*, wl. in h. W., F. 57°, K_{10} 292—293°; *Benzoylphenyläthylamin*, weiße Nadeln, F. 120°, l. in A., Bzl. und Lg., swl. in W., F. 120°; *Benzylidenphenyläthylamin*. Farbloses Öl, K_{11} 273—275°, in W. unl., in A., Ä., Lg., Bzl. und verd. SS. ll., erstarrt nicht bei —15°; *Phenyläthylharnstoff*, F. 137°, ll. in A., Aceton, Chlf. und h. Essigäther; *Diphenyläthylloxamid*, F. 185°, in h. A. wl., in W., Bzl. u. Lg. fast unl. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 2306—9. 24/9. [13/8.] Würzburg. Univ.-Lab.)

MEYER.

Ludwig Senfter u. Julius Tafel, *Über γ -Phenylpropylamin (Amino-1^a-propylbenzen) und dessen Überführung in Allylbenzol (Propenyl-1^a-benzen)*. Das γ -Phenylpropylamin wird dargestellt durch Reduktion des Zimtaldehydphenylhydrazons mit Natriumamalgam u. Eisessig. Von Derivaten der Base wurden dargestellt: *Benzoylphenylpropylamin*, Krystallkrusten. F. 57—58°; in h. W. wl., in h. Lg., A., Chlf. Bzl. ll. *Phenylpropylharnstoff*, glänzende Blättchen aus h. A., F. 143°; in k. W. u. A. wl., in Ä. u. Bzl. unl. *Phenylpropylphenylthioharnstoff*, farblose Nadeln, F. 103°; in h. A., Bzl., Aceton, Chlf. ll., in Ä. wl., in h. W. u. Lg. swl. *Phenylpropyldithiocarbaminsaures Phenylpropylamin*, weiße Krystallmasse, aus verd. A. oder Bzl. F. 90°. *Dimethylphenylpropylamin*, wasserhelle Fl. von schwachem Geruch, K_{12} 225°; die wssg. Leg. reagiert stark alkalisch. Platinchlorhydrat, F. 149°; Pikrat, dünne Nadeln aus A., F. 99°. *Trimethylphenylpropylammoniumjodid*, F. 175,5°; in W. u. h. A. ll., in Ä. u. Bzl. fast unl. Behandelt man das Jodid mit Silberoxyd u. destilliert die freie Ammoniumbase $C_6H_5.CH_2.CH_2.CH_2.N(CH_3)_3.OH$ aus dem Ölbad, so entsteht

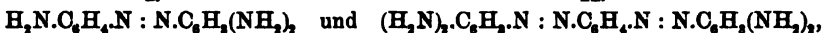
neben Trimethylamin nicht das „eigentliche“ Allylbenzol, $C_6H_5.CH_2.CH:CH_2$, sondern das bereits mehrfach dargestellte *Propenyl-1'-benzen*, $C_6H_5.CH:CH.CH_3$, eine wasserhelle, petroleumähnlich riechende Fl., K. 174–176°. *Dibrom-1'-propylbenzen*, F. 65 bis 66°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 2309–13. 24/9. [13/8.] Würzburg. Univ.-Lab.) MEYER.

Ludwig Senfter und Julius Tafel, *Zur Kenntnis der γ -Amidovaleriansäure (Amino-4-pentansäure) und des Methylpyrrolidons*. Es wurden einige Derivate der von TAFEL durch Reduktion des Lävulinsäurephenylhydrazons mit Natriumamalgam erhaltenen γ -Amidovaleriansäure, sowie des Methylpyrrolidons dargestellt. Bei der S. selbst führte die Acetylierung und die Methylierung bisher nicht zu falsbaren Produkten. Die *Benzoyl- γ -amidovaleriansäure* bildet weiße, verfilzte Krystalle, F. 132°; in h. W. ll., in Ä. u. Bzl. wl. Die Acetylierung des Methylpyrrolidons mit Essigsäureanhydrid führt zum *1-Acetyl-2-methylpyrrolidon*, schwach gelbliches, dünnfl. Öl, K. 224–226°; erstarrt nicht bei –17°; mit W. nicht mischbar. Die Methylierung im Rohr bei 150° ergibt das *1,2-Dimethylpyrrolidon*, ein farbloses Öl, K., 215–217°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 2313–14. 24/9. [13/8.] Würzburg. Univ.-Lab.) MEYER.

Walter Beckh u. Julius Tafel, *Zur Kenntnis des Diazoamidobenzols*. Natrium löst sich in einer Lösung von Diazoamidobenzol unter Wasserstoffentwicklung auf. Dabei bildet sich ein Natriumsalz, $C_6H_5.N(Na).N:N.C_6H_5$, welches aus Ä. in langen, gelbroten Tafeln krystallisiert und von W. unter Bildung von Diazoamidobenzol und Natriumhydroxyd zersetzt wird. Durch Einw. von Benzoylchlorid auf die Lsg. des Natriumsalzes erhält man das *Benzoyldiazoamidobenzol*, welches aus Ä. oder Lg. in feinen, schwach gelbbraun gefärbten Nadelchen krystallisiert, die bei 131° unter Zers. schmelzen. Bei raschem Erh. verpuffen sie unter Detonation. In k. W. unl., beim Kochen tritt Zers. ein. Die alkoh. Lsg. zeigt beim Kochen oder längeren Stehen Gasentwicklung; zugleich tritt Geruch nach Aldehyd auf. HCl spaltet in salzsaures Diazoamidobenzol u. Benzanilid. Diese Spaltung würde im Sinne der von HANTZSCH (S. 324) entwickelten Auffassung einen Übergang von der Anti- in die Synreihe der Diazokörper bedeuten. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 2315–16. 24/9. [13/8.] Würzburg. Univ.-Lab.) MEYER.

Wilhelm Vaubel, *Über die Konstitution des Bismarckbrauns*. Vf. entscheidet zwischen den zwei Formeln:

I.



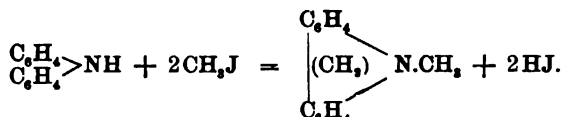
II.

welche in G. SCHULTZ's Chemie des Steinkohlenteers (2. 193) für das Bismarckbraun aufgestellt sind, durch die Prüfung seines Verhaltens gegen Brom. Nach den bisher beobachteten Gesetzen bei der Einw. von naszierendem Brom auf Diamine müßte eine Verb. der Formel I. 5 Atome Brom, eine solche der Formel II. 4 Atome Brom aufnehmen. Die Bestimmung des Kaliumbromatverbrauches entschied im Sinne der Formel II., so daß das Bismarckbraun als Hauptbestandteil *m-Phenylendiamin-disazo-m-phenylendiamin* enthält. (Chem.-Ztg. 18. 1501. 29/9.) FROMM.

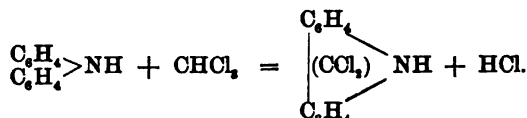
C. U. Zanetti und E. Levi, *Tetrahydrocarbazol*. In einer früheren Arbeit hat ZANETTI (93. II. 818) gezeigt, daß in dem Tetrahydrocarbazol die addierten H-Atome unsymmetrisch verteilt sind, d. h. nur auf einen Benzolring. Die Umwandlung des Tetrahydrocarbazols in Indolcarbonsäure durch schm. Kali beweist ferner die Analogie in dem Verhalten zwischen diesem H-Derivat des Carbazols und den substituierten Indolen. Bekanntlich können die Verbb. aus der Pyrrol- und Indolreihe in Verbb. umgewandelt werden, die der Pyridin-, resp. Chinolinreihe angehören. Vff. haben daher untersucht, ob in analoger Weise die Umwandlung von Tetrahydrocarbazol in Derivate des Acridins möglich ist.

Einw. von Jodmethyl auf Tetrahydrocarbazol. Das Hauptprod. der Rk. ist eine Base, die ein hellgelbes Öl bildet, das unter 14 mm Druck bei 160—165° sd. und die der Formel $C_{12}H_{11}N$ entsprechende Zus. hat. An der Luft färbt sich die Verb. nach und nach etwas rot, der Geruch ist schwach aromatisch und nicht unangenehm. Das Chloroplatinat hat die Formel $(C_{12}H_{11}N)_2PtCl_6$. — Einw. von Chloroform auf Tetrahydrocarbazol. Das Prod. ist krystallinisch, schm. bei 158—159°, hat die Formel $C_{12}H_{11}NCl_2$ und hat ebenfalls die Eigenschaften einer schwachen Base. Verschiedene Reduktionsverss., die angestellt wurden, um das Chlor zu entfernen, führten noch zu keinen bestimmten Resultaten.

Die Rk. zwischen Jodmethyl u. Tetrahydrocarbazol u. die Rk. zwischen diesem und dem Chlf. sind ganz analog. In dem ersten Falle hat man:



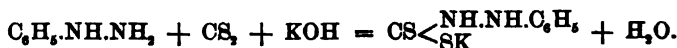
In dem zweiten Falle erfolgt die Rk. nach:



Es ist das der erste Fall, wo sich Chlf. bei solchen Rkk. ganz wie Jodmethyl verhält, daß es nämlich an die neue Verb. die CCl_3 -Gruppe abgibt. Die neuen Verbb. sind wahrscheinlich als Acridinderivate aufzufassen. (Gaz. chim. ital. 24. II. 111—18. 31/8.)

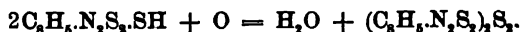
SACHSSE.

Max Busch, Eine neue Reaktion zwischen Schwefelkohlenstoff und primären Hydrazinen. Löst man auf Phenylhydrazin bei Ggw. von Kali Schwefelkohlenstoff einwirken, so entsteht zunächst das K-Salz der FISCHER'schen Phenylsulfocarbazinsäure nach der Gleichung:



Auf die Phenylsulfocarbazinsäure wirkt dann unter Austritt von H_2S ein zweites Molekül Schwefelkohlenstoff, wodurch eine neue Verb., *Phenyldithiobiazolonsulfhydrat*,

$S \begin{array}{c} C.SH : N \\ \backslash \\ CS \end{array} . \dot{N}.C_6H_5$, entsteht. Die aus der Lag. des bei der Rk. zunächst entstehenden K-Salzes, $C_6H_5.N_2S_2K$, auf Zusatz von HCl ausfallende freie Säure bildet glänzende, weiße Krystalle, die sich am Lichte sehr bald gelb färben, weil eine Oxydation zu dem gelben Disulfid eintritt:



Ähnlich oxydierend wirken auch Eisenchlorid, salpetrige Säure, Salpetersäure, K-Permanganat in der Kälte. Beim Erwärmen mit Permanganat erhält man die *Phenyldithiobiazolonsulfosäure*, $C_6H_5.N_2S_2.SO_2H$.

Durch Einw. von Essigsäureanhydrid auf Phenyldithiobiazolonsulfhydrat erhält man das Acetylderivat, $C_6H_5.N_2S_2.COCH_3$. Ebenso entsteht bei Einw. von Jodmethyl der Methyläther $C_6H_5.N_2S_2.CH_3$.

Löst man auf phenylsulfocarbazinsäures Kalium Phosgen wirken, so erhält man *Phenyldithiobiazolonsulfhydrat*, $S \begin{array}{c} C.SH : N \\ \backslash \\ CO - \dot{N}.C_6H_5 \end{array}$, das in allen Eigenschaften große

Ähnlichkeit mit dem oben erwähnten Dithiobiazolonderivat hat. Durch Oxydation mit Eisenchlorid erhält man daraus das Disulfid $(C_6H_5.N.OS)_2S$, als gelbes, bald erstarrendes Öl.

Bei Einw. von Äthylenbromid auf das K-Salz der Phenylsulfocarbazinsäure entsteht *Phenylpentahydrothio-1.3.4-diazthin*, $S < \begin{smallmatrix} CH_2 & CH \\ OS & NH \end{smallmatrix} > N.C_6H_5$, eine basische Verb., die krystallisiert u. auch krystallinische Salze bildet. Mit Essigsäureanhydrid erhält man aus der Base das Acetylderivat $C_6H_5.N_2S.COCH_3$.

Thiobiazoldisulphydrat, $S < \begin{smallmatrix} O.SH : N \\ C.SH : N \end{smallmatrix} >$, bildet sich in ganz analoger Weise, wie das Phenylthiobiazolonsulphydrat durch Einw. von Schwefelkohlenstoff auf Hydrazinsulfat in Ggw. von Alkali. Dieses Disulphydrat hat ebenfalls sauren Charakter und bildet mit den Alkalien gut krystallisierende Salze. Mit Benzoylchlorid entsteht aus dem Disulphydrat je nach den Verhältnissen, unter denen die Rk. ausgeführt wird, entweder *Monobenzoylthiobiazoldisulphydrat*, $C_6H_5.N_2S.CO.C_6H_5$, oder *Dibenzoylthiobiazoldisulphydrat*, $C_6H_5.N_2S(CO.C_6H_5)_2$. Mit Benzylchlorid bildet sich der *Dibenzyläther*, $C_6H_5.N_2S(CH_2.C_6H_5)_2$. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 2507—20. 24/9.) SACHSSE.

Eugen Bamberger, *Zur Konstitution der Diazobenzolsäure*. (XIII. Mitteilung: Über Diazoverbb.) Vf. sucht zu beweisen, daß die von ihm für die Diazobenzolsäure aufgestellte Formel $C_6H_5.NH.NO$, selbst für den nicht wahrscheinlichen Fall bestehen bleibt, daß sich das Isodiazobenzol als „Antihydrat“, $C_6H_5.N \begin{smallmatrix} N \\ N.OH \end{smallmatrix}$, herausstellen sollte, und führt nochmals die Beweise an, welche ihn zur Nitraminformel für die Diazobenzolsäure veranlaßt haben und nicht für die andere mögliche Konstitution $C_6H_5.N : NO.OH$. Die von HANTZSCH aufgestellte Formel $C_6H_5.N \begin{smallmatrix} N \\ N.OH \end{smallmatrix}$ habe

er zwar auch in Betracht gezogen, aber auch wieder verworfen, wofür ebenfalls die Gründe aufgeführt werden; die letztere Formel habe vor der seinigen keinen einzigen Vorzug, wohl aber erhebliche Nachteile. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 2601—11. 24/9. [3/8.] Zürich. Chem.-analyt. Lab. eidgen. Polytechn.) PROSKAUER.

C. Willgerodt, *Über die Existenz der Metajodoso-, der Metajodo- und der p-Jodosobenzoësäure*. V. MEYER und P. ASKENASY stellten den Satz auf, daß das Jodbenzol durch den Eintritt einer dem Jod nicht benachbarten Carboxylgruppe die Fähigkeit verliert, sein Jodatomb in die Jodosogruppe zu verwandeln, falls nicht noch weitere negative Gruppen im Molekül sind (93. II. 366). In demselben Sinne äußern sich KLOEPFEL (93. II. 432), sowie ALLEN (ibid.). Im Gegensatz hierzu ist es WILLGERODT nunmehr gelungen, die m-Jodoso u. Jodo-, sowie die p-Jodosobenzoësäure herzustellen. *m-Jodosobenzoësäure*, $C_6H_4(CO_2H)(JO)$ (1:3). Dieselbe wird dargestellt, indem man ihr Jodidchlorid mit W. verreibt u. sehr verd. Natronlauge zusetzt, bis alkalische Rk. und vollständige Lsg. eintritt; auch W. allein bewirkt die Umwandlung, doch erst nach längerer Zeit. Die S. ist amorph, hellgelb und hat den charakteristischen „Jodosogeruch“; sie explodiert bei 175—180°, ihre Suspension mit W. rötet Lackmuse langsam, bleicht es aber nicht, wie die p-Säure; in Alkali löst sie sich; beim Kochen der Lsg. tritt anscheinend keine Zers. ein. Spuren der S. l. sich in Ä. und in A. Beim Kochen mit letzterem, sowie mit W. tritt langsam Zers. ein. Beim Abdunsten der Eg.-Lsg. bleibt ein Rückstand, der das Anhydrid der S. zu repräsentieren scheint. Konz. Schwefelsäure und rauchende Salpetersäure lösen die Säure, ohne daß Explosion eintritt. *m-Jodosobenzoësäure*, $C_6H_4(CO_2H)(JO_2)$ (1:3) entsteht bei dreistündigem Kochen einer nicht zu großen Menge der Jodosäure mit W. neben Jodobenzoësäure und wird von letzterer durch

Kochen mit Eg. getrennt. Kleine gelbliche Säulen; explodiert bei 243°; in W. l.; in Eg., A., Ä., Chlf. und Bzl. fast unl. K. Natronlauge löst schon in der Kälte *p*-Jodosobenzoesäure, $C_6H_4(CO_2H)(JO)$ (1:4). Die *p*-Amidobenzoesäure läßt sich mit Vermittelung ihrer Diazosäure und Umsetzen desselben mit Jodkalium leicht in die *p*-Jodbenzoesäure verwandeln, welche durch Überführen in das Jodidchlorid u. Zers. desselben durch Kochen mit A. ganz rein vom F. 265–266° erhalten wird. Die *p*-Jodidchloridbenzoesäure, welche durch Chlorieren der *p*-Jodbenzoesäure in Eg. entsteht, wird schließlic in verd. Natronlauge gel. und sofort mit verd. Schwefelsäure angesäuert. Dem entstehenden Gemisch von Jodoso- und Jodbenzoesäure wird die letztere, welche überwiegt, durch Waschen mit A. entzogen. Bei längerem Stehen der alk. Jodidchloridlösung wird die Jodososäure vollständig in Jodbenzoesäure verwandelt. Löst man die Jodidchloridbenzoesäure in Kaliumcarbonat, statt in Kalilauge, so ist die Ausbeute an Jodososäure bei weitem größer, auch die Leg., welche man durch Umsetzung von Chlorkalk mit Natriumcarbonat erhält, erwies sich zur Darst. größerer Mengen der Jodososäure vorteilhaft. W. allein wandelt ebenfalls die Jodidchloridbenzoesäure, wenn auch langsam und mit geringerer Ausbeute, um. Die *p*-Jodosobenzoesäure ist in reinem Zustand fast weiß, amorph und hat einen intensiven Jodosogeruch. Die Explosionstemperatur liegt je nach der Art der Darst. zwischen 205 und 212°. Die S. ist unl. in Chlf., Bzl. u. A., wl. in Ä. W. greift selbst bei längerem Kochen wenig an; es entstehen geringe Mengen Jod- und Jodobenzoensäure. Beim Verdunsten der Leg. in Eg. bleibt eine bei 240–250° schm. Masse, welche wahrscheinlich ein Anhydrid der Jodososäure ist. Konz. Schwefelsäure und rauchende Salpetersäure lösen dieselbe ohne Explosion und sichtbare Zers. auf. In Alkalien löst sie sich leicht in der Kälte, Lackmuspapier wird rot gefärbt u. dann gebleicht. Die *p*-Jodosobenzoesäure ist ein ausgezeichnetes Oxydationsmittel; sie entfärbt Indigolösungen in der Kälte. Diese Eigenschaft ist wahrscheinlich zum Teil der Grund dafür, daß sie bisher nicht dargestellt werden konnte, insofern die bei der Umsetzung des Jodidchlorides sich bildende unterchlorige S. unter Umständen im Sinne der Gleichung:



wirken dürfte. Aus demselben Grunde gelingt auch die direkte Oxydation der Jodbenzoesäure zu Jodosobenzoesäure nicht. Zum Schluß giebt Vf. einen kurzen Überblick über die Eigenschaften der drei nunmehr bekannten Jodosobenzoesäuren, sowie über ihre Unterscheidungsmerkmale. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 2326–37. 24.9. [10/8.] Freiburg i. B.)

MEYER.

Emil Fischer, Einige Osazone und Hydrazone der Zuckergruppe. *i*-Phenylxylosazon. Ebenso wie die anderen mehrwertigen Alkohole wird der Xylit von Brom und Soda zu einer Pentose oxydiert, die leicht in Form ihres Phenylsazons isoliert werden kann. Dieses Prod. ist aber nicht mit dem Osazon der natürlichen Xylose identisch, es unterscheidet sich davon nicht allein durch den viel höheren F. u. die geringere Löslichkeit, sondern auch durch die optische Inaktivität. Dieses Resultat war vorauszusehen, denn der Xylit selbst ist durch intramolekulare Kompensation inaktiv und wird mithin bei der Oxydation ein Gemisch der beiden optisch entgegengesetzten Pentosen liefern müssen. Vf. hält die Verbindung für die racemische Form des Xylosazons. Das *i*-Xylosazon, $C_{11}H_{20}N_4O_8$, ist dem Glucosazon in seinen übrigen Eigenschaften sehr ähnlich, läßt sich aber durch seine optische Inaktivität leicht von jenem unterscheiden. **Phenylturanosazon.** Nach den Beobachtungen von ALEKHINE (90. I. 110) verfällt die Melezitose bei partieller Hydrolyse in Glucose u. Turanose, $C_{12}H_{22}O_{11}$. Vf. stellte aus diesem Zucker das Phenylsazon dar u. bestätigte durch die Analyse desselben, die zu der Formel $C_{11}H_{20}O_8(N_2H_5C_6H_5)$, führte, die von ALEKHINE für diesen Zucker aufgestellte Formel $C_{11}H_{21}O_{11}$. Von dem Isomaltosazon ist das

Turanosazon bestimmt verschieden. *Arabinose-p-bromphenylhydraxon*, $C_6H_4O_4N_2H$. C_6H_4Br . Die Verb. ist im Gegensatz zu den meisten Hydrazonen der Zuckergruppe in W. wl. u. kann deshalb zur Erkennung der Arabinose benutzt werden. *i-Phenyl-arabinosazon*. Der aus Adonit durch Oxydation entstehende Zucker (93. I. 826) bildet ein Phenylsazon, das Vf. für die racemische Form des l-Arabinosazons gehalten und demnach i-Arabinosazon genannt hat. Dieser Körper hat, wie Vf., seine frühere Angabe verbessernd, bemerkt, nach wiederholtem Umkrystallisieren aus W. den F. 169–170° (korr.), also erheblich höher als früher, gefunden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 2486–92. 24/9.) SACHSSE.

Alfred Einhorn und Carl Frey, *Zur Kenntnis des Eugenols und Isoeugenols*. Isoeugenol wurde von TIEMANN und KRAAZ aus Homoferulasäure durch Abspalten von CO_2 dargestellt. Später fand EYKMAN (90. I. 901), daß Eugenol beim Kochen (24 Stdn.) mit alkoh. Kalilauge teilweise in Isoeugenol übergeht. Dieser Übergang geschieht nach TIEMANN (92. I. 33) vollständig beim Kochen mit amylalkoh. Kali, also bei höherer Temperatur.

Vf. fanden nun, daß Eugenol (I.) 1 Tl. durch Schmelzen mit Ätzkali (4 Tle.) bei richtiger Regulierung der Temperatur (220°; Umlagerung beginnt über 195°) in ganz kurzer Zeit in Isoeugenol umgewandelt wird. Das zunächst als braunes Öl (K. 150–152° bei 20 mm) erhaltene Isoeugenol (II.) ist leicht zum Krystallisieren zu bringen.



Der Zerfall des Eugenols in der Kalischmelze bei über 280° in Protokatechusäure u. Essigsäure ist nun verständlich, indem hierbei primär gebildetes Isoeugenol an der Stelle der doppelten Bindung gespalten wird.

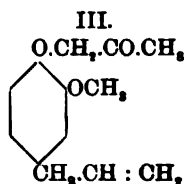
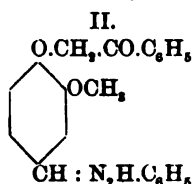
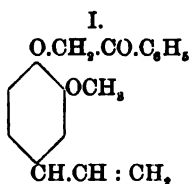
Derivate der Eugenole: 1. *Phosphorsäuretri-eugenylester*, $(C_{10}H_{11}O_2)_3PO$, angenehm aromatisch riechendes, braungelbes, dickflüssiges Öl aus Ä. — 2. *Phosphorsäuretri-isoeugenylester*, $(C_{10}H_{11}O_2)_3PO$, hellgelbes, dickflüssiges Öl von angenehm aromatischem Geruch, verharzt leicht. — 3. *Eugenyl-dinitrophenyläther*, $C_{16}H_{14}N_2O_6$ (F. 114 bis 115°, gelbe Nadeln aus absol. Ä.), mittels Dinitrochlorbenzol und Ätzkali. — 4. *Isoeugenyl-dinitrophenyläther*, $C_{16}H_{14}N_2O_6$ (F. 129–130°, gelbe, glzd. Nadeln aus absol. Ä.), wird zu Vanillindinitrophenyläther, $C_6H_5[OC_6H_4(NO_2)_2](OCH_2)(CHO)$ (F. 131°, weißse Nadeln aus verd. Eg.), oxydiert. — 5. *Pikryleugenol*, $C_{16}H_{12}N_3O_6$ (F. 92–93°, gelbe, verfilzte Nadeln aus Eg.), mittels Pikrylchlorid. — 6. *Pikryliso-eugenol*, $C_{16}H_{12}N_3O_6$ (F. 145–146°, glzd., bernsteingelbe, prismatische Nadeln aus Eisessig), wird mittels Chromsäure in Eg. zu Pikrylvanillin, $C_6H_5[OC_6H_4(NO_2)_3](OCH_2)(CHO)$ (F. 114–116°, große Tafeln aus Aceton mittels Ä. u. Lg.), u. *Pikrylvanillinsäure*, $C_{14}H_8N_3O_{10}$ (F. 184–186°, verfilzte, gelbe Masse aus Aceton), oxydiert. Aus dem Pikrylvanillin läßt sich der Pikrylrest außerordentlich leicht abspalten. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 2455–60. 24/9. [14/8.] München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wissensch.) WACHTER.

Ferd. Tiemann, *Zur Umwandlung des Eugenols in Isoeugenol*. Infolge der Mitteilungen von A. EINHORN u. CARL FREY (vorst. Ref.) sieht sich Vf. zu der Erwiderung veranlaßt, daß es zwar EYKMAN, sowie CIAMICIAN und SILBER gelungen ist, durch alkoh. Kalilauge das Eugenol wenigstens teilweise in ein Isomeres überzuführen, daß es aber allen dreien nicht geglückt sei, aus den Reaktionsprodukten ein Isomeres des Eugenols zu isolieren, und damit den endgültigen Nachweis für die Richtigkeit dieser Annahme zu erbringen. Dieser definitive Nachweis ist vom Vf. erbracht worden (92. I. 33), nachdem das gebildete Isomere mit dem von KRAAZ

und ihm (82. 708) aus Homoferulasäure dargestellten Isoeugenol verglichen werden konnte. Die Umwandlung des Eugenols in Isoeugenol durch Erhitzen mit Alkalihydrat vollzieht sich in nachweisbarer Menge bei Benutzung eines Lösungsmittels nur dann, wenn man die Temperatur erheblich über K. der von EJKMAN und CLAMICIAN und SILBER zu ihren Verss. benutzten alkoh. Kalilauge steigert. Ferner sind durch diese Publikationen, sowie durch die Patente 57 568 und 57 808 erst diejenigen Abkömmlinge u. Eigenschaften des Isoeugenols bekannt geworden, welche den Nachweis selbst kleiner Mengen des letzteren ermöglichen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 2580—84. 24/9. [15/8.])

PROSKAUER.

Alfred Einhorn und Christian von Hofe, Über die Phenacyl- und Acetonyleugenole. Die Eugenole treten mit im Methyl halogensubstituierten Methylketonen, wie Bromacetophenon und Chloracetone, in Ggw. von Alkalien in Rk. Solche Einwirkungsprodukte sind: 1. *Phenacyleugenol* (Eugenolacetophenon) (I.), $C_{15}H_{18}O_4$ (F. 47,5°, weiße Nadeln aus Methylalkohol; zunächst ein braunes Öl), erhalten aus Eugenol mittels Bromacetophenon und alkoh. Kali (alkoh. Lsg.; Wasserbad), wird beim Kochen mit alkoh. Kali nicht in Phenacylisoegenol umgelagert, sondern hierbei in Eugenol u. Benzoesäure gespalten, giebt das *Phenylhydrazon*, $C_{24}H_{24}N_2O_4$ (F. 82°, weiße Nadeln mit gelblichem Stich aus A.), und das *Ketoxim*, $C_{15}H_{18}NO_3$ (F. 81 bis 82°, weißer Krystallfz aus Lg.). — 2. *Phenacylisoegenol* (*Isoegenolacetophenon*), $C_{15}H_{18}O_4$ (F. 83°, weißer Nadelfz aus Methylalkohol), liefert das *Phenylhydrazon*, $C_{24}H_{24}N_2O_4$ (F. 115,5°, seidenartige, hellgelbe Nadelsterne aus absol. A.), und das *Ketoxim*, $C_{15}H_{18}NO_3$ (F. 141—142°, glasglänzende, weiße Nadeln aus A., Lg.), wird beim Kochen mit konz. Salzsäure zu *Diisoegenolacetophenon*, $(C_{15}H_{18}O_4)_2$ (F. 119 bis 120°, krystallin., weißes Pulver aus verd. A.), polymerisiert und mittels $KMnO_4$ -Lsg. zu *Phenacylanillin* (*Acetophenonvanillin*), $C_{16}H_{14}O_4$ (F. 128°, weiße Nadelchen aus Methylalkohol), u. *Phenacylanillinsäure* (*Acetophenonvanillinsäure*), $C_6H_5(OCH_2CO.C_6H_5)(COOH)$ (F. 169°, Nadeln aus wss. A.), oxydiert. Das Phenacylanillin giebt das *Hydrazon* (II.), $C_{25}H_{20}O_4N_2$ (F. 161°, gelbe, glzd. Schüppchen aus absol. A.), wobei nur 1 Mol. Phenylhydrazin, und zwar in die Aldehydgruppe eingreift. — 3. *Acetonyleugenol* (III.), $C_{15}H_{16}O_3$, gelbbraunes, dickflüssiges, fruchtartig riechendes Öl, mittels Chloracetone erhalten, giebt das *Phenylhydrazon*, $C_{19}H_{22}N_2O_4$ (F. 93°, weiße Nadeln aus Methylalkohol). — 4. *Acetonylisoegenol*, $C_{15}H_{16}O_3$, dickflüssiges Öl, etwas heller, als die isomere Verb., bildet das *Phenylhydrazon*, $C_{19}H_{22}N_2O_4$ (F. 145°, seideglzd., weiße Nadeln aus Methylalkohol).

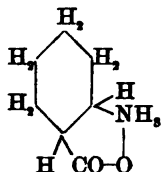


(Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 2461—66. 24/9. [14/8.] München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wissensch.)

WACHTER.

Alfred Einhorn und Alexander Meyenberg, Über die Hexahydroanthranilsäure und Hexahydrosalicylsäure. Benzoesäure wird nach HERRMANN in saurer Lsg., nach O. ASCHAN auch in alkal. Lsg. zu Benzoleinsäure reduziert. Letztere ist nach O. ASCHAN Δ^1 -Tetrahydrobenzoesäure, welche durch Anlagerung von HBr u. darauf folgende Reduktion mit Natriumamalgam in die Hexahydrobenzoesäure übergeht. Außer den Homologen der Hexahydrobenzoesäure bieten ihre Substitutionsprodukte Interesse, und untersuchten A. EINHORN u. WILLSTÄTTER (84. I. 144) substituierte Benzoesäuren auf die Fähigkeit, Reduktionsprodd. zu bilden.

Anthranilsäure (10 g) liefert beim allmählichen Eintragen von Natrium (32 g innerhalb 2—3 Stdn.) in die amylalkoh. Lsg. (400 ccm) als Hauptprod. *Hexahydroanthranilsäure*:



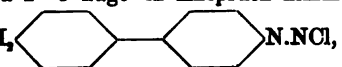
(F. 274° unter Zers.; glzd. Nadeln aus verd. A.; schmeckt etwas bitter; wss. Lösung gegen Lackmus neutral), welche aus den Reaktionsprodukten als ihr *Äthylester*, $C_8H_{11}O_2N$ (K. 148—151° bei 30 mm, wasserhelle Fl., riecht stark basisch, bildet mit Mineralsäuren Nebel; ll. in W., A., Ä.), isoliert wurde.

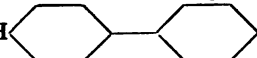
Als Nebenprodd. entstanden bei der Reduktion noch *Pimelinsäure*, $C_7H_{12}O_4$, und *Hexahydrobenzoesäure*, $C_7H_{12}O_2$. Die Bildung der Pimelinsäure läßt sich so erklären, daß die Anthranilsäure teilweise in Salicylsäure übergeht, welche dann Pimelinsäure entstehen läßt.

Der rohe Hexahydroanthranilsäureäthylester zerfällt bei der Dest. unter normalem Druck, wahrscheinlich infolge Feuchtigkeit, in Ammoniak und Tetrahydrobenzoesäureäther, $C_6H_{10}O_2$ (K. ca. 190°, wasserhelle Fl.; gegen den Sauerstoff der Luft empfindlich, daher vermutlich Δ^2 -Säure).

Durch Behandeln der Hexahydroanthranilsäure in schwefelsaurer Lsg. mit $NaNO_2$, entsteht die *Hexahydrosalicylsäure*, $C_7H_{12}O_4$ (F. 111°, viereckige, durchsichtige Täfelchen oder prismatische Nadeln, ll. in W., A., Ä.; gegen $KMnO_4$ beständig; siehe DIECKMANN Seite 745), von welcher Verfasser folgende Derivate darstellte: 1. *Calciumsalz*, $(C_7H_{11}O_4)_2Ca + H_2O$, krystallin. Krusten, resp. weiße Flocken aus W. mittels A. — 2. *Bariumsalz*, $(C_7H_{11}O_4)_2Ba + 10H_2O$, Nadelwarzen aus W. mittels A. — 3. *Kupfersalz*, $(C_7H_{11}O_4)_2Cu$, flockiger, dunkelgrüner Nd. — 4. *Silbersalz*, weißer, körnig krystallin. Nd. — 5. *Äthylester*, $C_8H_{12}O_4$ (K. 120—121° bei 30 mm unter ganz geringer Zers.; Fl. von angenehmem, fruchtartigem Geruch. — Letzterer wird durch BECKMANN's Reagens zunächst in eine schwarze Chromverb., dann in β -Keto-hexamethylencarbonsäureester (identisch mit der Verb. von DIECKMANN, siehe Seite 745) umgewandelt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 2466—75. 24/9. [14/8.] München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wissensch.)

WACHTER.

Ernst Täuber, Über die einseitige Diazotierung des Benzidins. Bei der Diazotierung des Benzidins durch salpetrige Säure (1 Mol.) entsteht hauptsächlich Tetrazodiphenyl, während eine entsprechende Menge Benzidin unverändert bleibt; nur einige Prozente der Base werden in Amidodiazodiphenyl umgewandelt. Das Verfahren des Vfs. besteht in der Einwirkung eines p-Tetrazodiphenylsalzes auf die äquimolekulare Menge eines Benzidinsalzes in wss. Lsg. Hierbei vollzieht sich zwischen einer Amidogruppe und einer Diazogruppe ein Platzwechsel, der bei einer Temperatur von 10—20° etwa 2—3 Tage in Anspruch nimmt. Die Darst. des *Amidodiazodiphenylchlorids*, NH_2  $N.NCl$, geschieht aus 250 g Benzidin in 940 g

22°/ig. HCl gel., und 200 g $NaNO_2$ (94°/ig) in 1 l W. unter starker Kühlung. Die so gewonnene Lösung von Tetrazodiphenylchlorid vereinigt man mit einer Lsg. von 250 g Benzidin in 3,5 l W. und 500 g 22°/ig. HCl u. läßt die Mischung bei 10 bis 20° 2—3 Tage stehen. Zur Umwandlung des Amidodiazodiphenylchlorids in *p-Oxy-p-amidodiphenyl*, OH  NH_2 , gießt man die Lsg. des ersteren

in sd. W. u. scheidet die Verb. als HCl-Salz ab, zur Darst. der Base wird das Salz mit Sodalsg. gekocht. Um das Oxyamidophenyl ganz rein zu erhalten, krystallisiert man es erst aus Anilin, dann aus wss. A. um. Es krystallisiert in farblosen Blättchen,

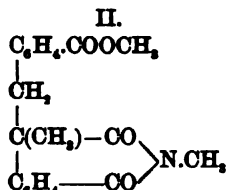
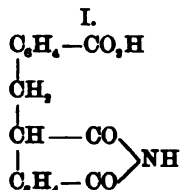
F. 273° C., in W. und Ä. swl., in A. und sd. Anilin zll. Das Chlorhydrat ist swl., das Sulfat nahezu unlös. Kochen mit Eg. liefert das *p*-Oxy-*p*-acetamidodiphenyl, F. 225°, unl. in W. und Bzl., ll. in A. und sd. Eg. Durch Äthylbromid alkylirt, gelangt man zum *p*-Äthoxy-*p*-acetamidodiphenyl, F. 210°, in W. swl., in A. wl., in sd. Eg. ll.; die Acetylgruppe wird weder beim Kochen mit Säuren, noch mit Alkali gespalten, hierzu ist Erhitzen auf 120–130° im geschlossenen Rohre mit HCl erforderlich. Die Verbindung steht ihrer Konstitution nach in nahen Beziehungen

zum Phenacetin: $\text{OC}_6\text{H}_5 \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, und *p*-Äthoxy-*p*-acetamidodiphenyl, $\text{OC}_6\text{H}_5 \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, sie besitzt demgemäß auch eine ähnliche physiolog. Wirkung wie dieses. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 2627–31. 249. [9/8.] Organ. Lab. Techn. Hochsch. Berlin.) PROSKAUER.

S. Gabriel und Theodor Posner, *o*-*o*′- α -Tricyandibenzyl. Vff. haben versucht, diesen bereits in ihrer früheren Mitteilung (94. I. 902) beschriebenen Körper zu verseifen, in der Hoffnung, die entsprechende Dibenzyltricarbonsäure zu erhalten. Behandlung mit HCl führte nicht zu dem gewünschten Ziele, sondern nur zur Entstehung eines indifferenten, hochschmelzenden Körpers. Dagegen gelang eine wenigstens teilweise Verseifung durch Anwendung von Bromwasserstoffsäure. Die hierbei entstehende Verb. $\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{NO}_4$ entsteht nach:



und muß als *Dibenzyl-(o-o′- α)-tricarbonsäureimide* = α -Benzylhomophthalimid- α -carbonsäure von Formel I. anzusehen sein. Behandelt man die Verb. $\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{NO}_4$ mit Essigsäureanhydrid, so erhält man die Anhydroverb. $\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{NO}_3$. Die Anhydrierung scheint durch Austritt des Hydroxyls und des Methinwasserstoffs aus $\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{NO}_4$ stattgefunden zu haben. Durch Methylierung des Dibenzyltricarbonsäureimids erhält man den *Methylester des α -Methyldibenzyl-(o-o′- α)-tricarbonsäuremethylimids* (siehe Formel II.). Derselbe bildet rhombische Kryställchen und schm. bei 145°. Durch



Behandlung mit Jodwasserstoff wird ein Methyl herausgenommen, und es entsteht die entsprechende freie Säure, d. h. *α -Methyldibenzyl-(o-o′- α)-tricarbonsäuremethylimid*, $\text{C}_6\text{H}_5 \text{---} \text{C}(\text{CO}_2\text{H})(\text{CH}_3) \text{---} \text{CO} \text{---} \text{N}(\text{CH}_3) \text{---} \text{CO} \text{---} \text{C}(\text{CH}_3)(\text{CO}_2\text{H}) \text{---} \text{C}_6\text{H}_5$.

Um die in der Formel angedeutete Stellung der beiden Methylgruppen endgültig nachzuweisen, wurde eine Synthese des Dimethylproduktes auf folgende Weise versucht. Durch Eindampfen einer Lsg. von α -Methyl-*o*-homophthalsäure in wss. Methylamin erhält man zunächst einen Sirup, bei dessen Dest. das erwartete (α -*n*)-Dimethylhomophthalimid, $\text{C}_6\text{H}_5 \text{---} \text{C}(\text{CH}_3)(\text{H}) \text{---} \text{CO} \text{---} \text{CO} \text{---} \text{N}(\text{CH}_3)_2$, übergeht. Hieraus kann man das K-Salz $\text{C}_6\text{H}_5 \text{---} \text{C}(\text{CH}_3)\text{K} \text{---} \text{CO} \text{---} \text{N}(\text{CH}_3)_2$ erhalten, bei dessen Behandlung mit *o*-Cyanbenzylchlorid durch Austausch des K das erwartete *o*-Cyanbenzyl- α ,*n*-dimethylhomophthalimid, $\text{C}_6\text{H}_5 \text{---} \text{C}(\text{CH}_3)(\text{CN}) \text{---} \text{CO} \text{---} \text{N}(\text{CH}_3)_2$, sich bildet. Eine Verseifung dieser

Cyanverb. zu der entsprechenden Carbonsäure gelang freilich nicht. Behandelt man aber dieselbe mit rauchender HCl bei 220°, so erhält man eine N-freie Substanz, die sich ebenfalls zu dem Konstitutionsnachweis verwenden ließe. Dieselbe ist *o-Methyldibenzyl-(o-o, α)-tricarbonsäure*, $C_6H_4 < \begin{smallmatrix} CO_2H & CO_2H-CO_2H \\ CH_2 & -C(CH_3)- \end{smallmatrix} > C_6H_4$.

Als Nebenprod. bei der Darst. des Trimethylkörpers (Methylester des Methyl-dibenzyltricarbonsäuremethylimide) entsteht das Monomethylderivat $C_{11}H_{11}NO_4CH_3$. Das Methyl haftet hier an dem C in dem Komplex CH und ist nicht in die Imidgruppe eingetreten, das Monomethylderivat ist mithin *α-Methyldibenzyl-(α-o, α)-tricarbonsäureimid*, $C_6H_4 < \begin{smallmatrix} CO_2H & CO-NH-CO \\ CH_2 & -C(CH_3)- \end{smallmatrix} > C_6H_4$.

Läßt man die intensiv gelbe, ammoniakal. Lsg. des Dibenzyltricarbonsäureimids, $C_{11}H_{11}NO_4$, frei verdunsten, so erhält man eine schneeweiße, kreideähnliche Kruste, welche die Formel $C_{11}H_{11}N_2O_4$ besitzt. Der Körper ist durch Oxydation gemäß der Gleichung:



entstanden u. bildet das Ammoniumsalz der N-haltigen einbasischen Säure $C_{11}H_{11}NO_6$, die noch 1 Mol. Krystallwasser enthält und demnach $C_{11}H_{11}NO_6 \cdot CO_2H$ im wasserfreien Zustande ist. Vf. bezeichnet die Verb. als *Lakton der α-Oxydibenzyl-(o-o, α)-tricarbonsäure* (Formel III.), dasselbe geht beim Erhitzen unter Verlust von W. in das *Lakton des α-Oxydibenzyltricarbonsäureimids* (Formel VI.) über. Kocht man



die Laktonaminsäure mit Alkali, so entweicht Ammoniak, und in der Lsg. hat man dann das Alkalisalz der *Oxydibenzyltricarbonsäure*, die nur in Form ihres um 1 Mol. ärmeren Laktons, $C_{11}H_{11}O_6$, isoliert werden konnte. Aus der Konstitution der Oxytricarbonsäure, $CO_2H-C_6H_4-CH_2-C(OH)(CO_2H)-C_6H_4-CO_2H$, ergeben sich verschiedene Möglichkeiten für die Lage der Laktonbindung in der Verb. $C_{11}H_{11}O_6$. Der Vers. entschied zu Gunsten der Formel $CO_2H-C_6H_4-CH_2-C(CO_2H)-C_6H_4-CO-O$.

Die oben geschilderte freiwillige Oxydation des Dibenzyltricarbonsäureimids (*α-Benzylhomophthalimid-o-carbonsäure*) gab den Vf. die Veranlassung, ähnliche Versuche auch mit dem *Homophthalimid* und mit seinem *α-Benzylderivat* anzustellen. Läßt man Homophthalimid in alkal. Lsg. an der Luft stehen, so läßt sich kein Oxydationsprod., sondern nur Homophthalaminsäure, $CO_2H \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$, nachweisen, die also nur durch Aufnahme von W. aus dem Imid entstanden ist. Behandelt man dagegen *Benzylhomophthalimid*, $C_6H_4 < \begin{smallmatrix} CH(C_6H_5) & CO \\ CO & -NH \end{smallmatrix} >$, in gleicher Weise, so erhält man *α-Oxydibenzyl-(α-o)-dicarbonsäure*, $C_6H_5 \cdot CH \cdot C(OH)(CO_2H)C_6H_4 \cdot CO_2H$. Das Benzylhomophthalimid hat sich also in derselben Weise wie die Benzylhomophthalimid-o-carbonsäure oxydiert, nur ist in diesem Falle die Imidgruppe durch zwei Hydroxyle ersetzt worden. Beim Erhitzen zerfällt die neue Oxyssäure glatt in CO_2 , W. und das Lakton der Tolulylenhydrat-o-carbonsäure (d. i. *α-Benzylphthalid*). Durch Erhitzen von *α-Benzylphthalid* mit Kali auf etwa 200° erhält man *Stilben-o-carbonsäure*, $C_6H_5-CH=CH-C_6H_4 \cdot CO_2H$. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 2492—2506. 24/9.) SACHSSE.

Ernst Beckmann, Über Campherpinakon. (Vorläufige Mitteilung.) Durch wiederholte Behandlung des Camphers (äth. Lsg.) mit Natrium und darauffolgender Zers. der Natriumverb. mit W. entsteht neben Borneol ein Campherpinakon, $C_{20}H_{34}O_4$,

(F. 156°, wasserklare, tetraëderähnliche Krystalle aus A.; wenig flüchtig mit Wasserdämpfen; Verf. 89. I. 628).

Das Pinakon giebt: 1. mit verd. was.-alkoh. Schwefelsäure ein Öl, wahrscheinlich ein Gemisch des Äthyläthers $C_{22}H_{26}O$ (F. 58°), mit dem KW-stoff $C_{20}H_{20}$ (s. u.); — 2. mit Salzsäure unter Wasserabspaltung ein Chlorid $C_{20}H_{21}Cl$ (F. 75°; $[\alpha]_D = +45^\circ$); — 3. mit Bromwasserstoff ein Bromid $C_{20}H_{21}Br$ (F. 103°); — 4. mit Jodwasserstoff einen KW-stoff $C_{20}H_{22}$ (F. 98°).

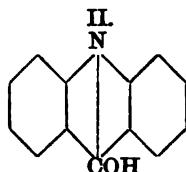
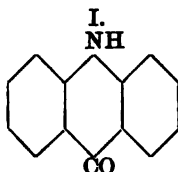
Im Chlorid und Bromid ist das Halogen sehr reaktionsfähig, so daß beim Erwärmen mit Alkoholen die Äther entstehen, so der *Methyläther*, $C_{21}H_{24}O$ (F. 98°; $[\alpha]_D = -80^\circ$), der *Äthyläther*, $C_{22}H_{26}O$ (s. o.), der *Propyläther*, $C_{23}H_{28}O$ (F. 86°). Mit Eg. erhitzt, resultiert ein *Acetat*, $C_{22}H_{24}O$ (F. 74°). Letzteren Verbb. isomere Körper erhält man bei Einw. der Alkohole, resp. von Eg. in der Kälte bei Ggw. von Zinkstaub, resp. mittels einer Lsg. von Natrium in dem betr. A. Diese Körper, nämlich der Methyläther (F. 87°), der Äthyläther (F. 58°), das Acetat (F. 109°), können leicht in ihre Isomeren umgewandelt werden. Alle diese Verbb. gehen durch HCl in das ursprüngliche Chlorid über.

Die Halogenverbb. geben mit feuchtem Silberoxyd oder KOH oder W., in letzterem Falle bei Ggw. von Zinkstaub, die *Hydroxyloerb.* (F. 120°), welche mittels Halogenwasserstoff, resp. Eg. in die ursprüngliche Halogenverb., resp. Acetate zurückverwandelt wird.

Beim Vers. des Austausches von Halogen gegen Aminreste entstand ein KW-stoff, $C_{20}H_{20}$ (F. 56°), welcher als ungesättigter Körper mit einer Doppelbindung HCl, HBr wieder addiert. HJ wird nur vorübergehend addiert und führt zu dem KW-stoff $C_{20}H_{22}$ (F. 98°, s. o.). Durch Addition von 2Br entsteht das Dibromid (F. 157°) und aus diesem mittels feuchten Silberoxyds ein Glykol (F. 150°). Auf den KW-stoff $C_{20}H_{22}$ wirkt Brom substituierend unter Bildung des Dibromids (F. 157°, identisch mit obigem). (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 2348—50. 24/9. [14/8.] Erlangen. Univ.-Lab. f. angew. Chemie.)

WACHTER.

M. Schöpf, Über symmetrisches Diamidoacridon. Die Einw. von konz. Schwefelsäure auf phenylierte Anthranilsäuren, bezw. o-Amidonaphtoëssäuren kann, je nach der Art der Wasserentziehung zu Acridonen, der Formel I. und II. führen:

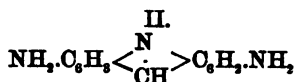
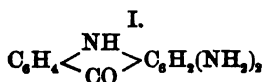


Das aus Phenylanthranilsäure erhaltene Kondensationsprodukt entspricht nach GRÄBE u. LAGODZINSKI der ersteren Formel. Dieselbe läßt sich jedoch nicht ohne weiteres auf die aus substituierten Phenylanthranilsäuren entstehenden Substitutionsprodukte des Acridons übertragen. Wendet man bei der Darst. des Ba-Salzes der von Vf. früher aus der o-Anilido-m-sulfobenzoesäure erhaltenen Acridonsulfosäure bei der Neutralisation der Reaktionsfl. nicht Bariumcarbonat, sondern Barythydrat an, so bildet sich ein basisches Salz, welches nur von der Formel II. abgeleitet werden kann. Dasselbe gilt wahrscheinlich von den von JOURDAN aus Dinitrodiphenylamin-o-carbonsäure erhaltenen Acridonderivaten. Unzweifelhaft entsprechen aber solche Acridone der Ketonformel I., welche aus Derivaten des Benzophenons erhalten werden. Das o-p-Tetraamidobenzophenon erwies sich hier für besonders geeignet. Geht man von Diphenylmethan aus, nitriert dasselbe nach einem von STAEDEL befolgten, vom Vf. etwas modifizierten Verf., oxydiert das erhaltene Tetra-

nitrodiphenylmethan mit Chromsäure in Eisessig zu *Tetranitrobenzophenon* u. reduziert letzteres mit Zinnchlorür und Salzsäure, so spaltet das primär gebildete Tetraamidobenzophenon direkt NH_2 ab und geht in *Diamidoacridon*:

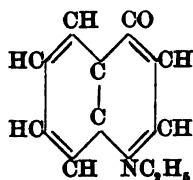


über. Die Base ist in Säuren, in A., in W. und in Phenol (zum Teil unter Fluoreszenzerscheinung) löslich. Die neutralen Salze sind wenig beständig und gehen leicht in die schwerer löslichen basischen Salze über. Das basisch salzsaure Salz hat die Zus. $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O.HCl} + 4\text{H}_2\text{O}$, gelbliche Nadeln, die Lsg. zeigt bläuliche Fluoreszenz. Das Chloroplatinat, $(\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O.HCl})_2\text{.PtCl}_6$, bildet orangefarbige mikroskopische Nadelchen. Auch andere Metallchloride erzeugen schwer lösl. Doppelsalze. —



Die Konstitution der Base ist durch ihre Synthese aus einem Di-o-di-p-substitutionsprodukt des Benzophenons gegeben; sie ist isomer mit der von JOURDAN durch Reduktion der Dinitrophenylanthranilsäure dargestellten Verb. (I.). — Durch Reduktion mit Natriumamalgam geht das Diamidoacridon in das *symmetrische Diamidoacridin*, (II.) über, die Muttersubstanz der von A. LEONHARDT & Co. in Mühlheim i. H. eingeführten Acridinfarbstoffe. Gelbe Nadeln, F. 281°, aus A. oder Bzl. Dieselbe Substanz wurde bereits von GRAM aus dem Tetraamidodiphenylmethan durch Erhitzen mit konz. HCl dargestellt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 2316—21. 24/9. [10/8.] Berlin. Technolog. Inst. d. Univ.) MEYER.

Franz Wenzel, Synthese des Kynurins. Sowohl durch Erhitzen von trockenem cinchonin- und äthylschwefelsaurem Kali auf 170—180°, als auch nach der von VAN DER KOLF und VAN LEENT angegebenen Methode erhält Vf. den Cinchoninsäure-äthylester, F. 13°, K_{18} , 173°, welcher durch alkoh. NH_3 bei 140—150° in sein Amid, F. 178° (VAN DER KOLF und VAN LEENT geben 181° an) übergeführt wird. Die Behandlung des Amides mit Brom und Kali ergibt neben *Monobrom-γ-Amidochinolin*, F. 199°, welches bei 105° sublimiert, das bereits bekannte *γ-Amidochinolin*, F. 154°. Bei dem Versuch, dieses *γ-Amidochinolin* in HCl-Lsg. zu diazotieren, entweicht schon bei —5° Stickstoff, u. es entsteht *γ-Chlorchinolin*, F. 29—30°, K_{14} , 260—261°, dessen Platindoppelverb. $2\text{H}_2\text{O}$ enthält und bei 278—279° schm., dessen Goldverbindung bei 242—244° schmilzt. Dieses Chlorchinolin ist wahrscheinlich identisch mit dem von SKRAUP aus Kynurin gewonnenen vom F. 34°. Das *γ-Chlorchinolin* wird von W. u. von NaOH auch bei 150° nicht verändert, wohl aber durch Natriumalkoholat bei 120° in *Äthylkynurin*, K_{20} , 186,5°, dessen Platindoppelverb. mit $2\text{H}_2\text{O}$ krystallisiert u. bei 213° schm., dessen Golddoppelverb. mit $1\text{H}_2\text{O}$ krystallisiert u. bei 169° schm., übergeführt. Das Äthylkynurin wird durch HJ unter Bedingungen, wie sie bei der ZEISEL'schen Methode obwalten, nicht gespalten. Konz. HCl spaltet aber das Äthylkynurin bei 190° in Äthylchlorid und *Kynurin*. Sowohl durch KOH und Jodäthyl, als auch über seine Silberverb. liefert das Kynurin das gleiche mit dem oben beschriebenen Prod. identische Äthylkynurin, welches Vf. wegen seiner Nichtspaltbarkeit

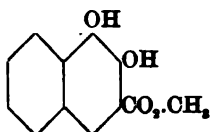


durch HJ als den Pseudoäther des Kynurins (s. nebenstehende Formel) anspricht. (Monatshefte f. Chemie 15. 453—68. 30/8. [12/7.*] Graz. Chem. Univ.-Lab.) FROMM.

H. Gradenwitz, Zur Kenntnis der β-Oxynaphtoessäure vom Schmelzpunkt 216°. Die β-Oxynaphtoessäure, F. 216°, ist hinsichtlich ihrer Konstitution schon mehrfach

studiert worden (J. SCHMID, 93. II. 75; SCHÖPFF, 93. II. 76; KOSTANECKI, 94. I. 155). Die gegenteilige Ansicht über ihre Konstitution, welche von HOSAEUS (93. I. 835) aufgestellt wurde, ist in diesen Arbeiten bereits teilweise widerlegt; Verfasser suchte im Zusammenhang damit darzuthun, daß auch die auf Reduktion zu α -Naphthoessäure sich stützenden Gründe von HOSAEUS nicht stichhaltig sind. Die bei der nach HOSAEUS' Vorschrift sich bildende Säure ist nämlich eine hydrierte β -Naphthoessäure, und zwar sprach die Analyse der reduzierten Produkte für ein Gemisch von Dihydro- und Tetrahydronaphthoessäure. Es unterliegt keinem Zweifel, daß auch die von HOSAEUS erhaltene bei 160° schmelzende Säure Dihydro- β -naphthoessäure war.

Von Derivaten der β -Oxynaphthoessäure, F. 216°, stellte Vf. folgende her: *Monobromoxynaphthoessäure*, F. 233—235° unter Zers., ll. in A., Ä., Ohlf., wl. in k. Eg. u. h. W.; bei Oxydation mit KMnO_4 entsteht die α -Brom- β -carbonsäure. — *Monochloroxynaphthoessäure*, gelbe Nadeln, F. 231—233°; außer den von ROBERTSON hergestellten Estern beschreibt Vf. den *Nitroxynaphthoessäuremethylester*, F. 189° C., durch Oxydation desselben bildet sich Phtalsäure, durch Reduktion mit Sn u. HCl der *Amidoxynaphthoessäuremethylester*, F. 106°. Wird letzterer mit $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ + verd. H_2SO_4 oxydiert, so bildet sich der β -Naphtochinoncarbonsäuremethylester, beim Erhitzen zersetzt, Zus.: $\text{C}_{10}\text{H}_8 : (\text{O})_2, \text{CO}_2, \text{CH}_3$. Durch diese Oxydation ist auch die Stelle der NH_2 und NO_2 -Gruppe im Naphtalinkerne bestimmt, sie stehen in Orthostellung zum (OH). — Beim Erhitzen des Amidooxynaphthoessäureesters mit verd. H_2SO_4 entsteht der Ester der β -Naphtohydrochinoncarbonsäure (s. nebenstehende Formel), gelbliche Nadeln, F. 99° C. — *Acetyloxynaphthoessäure*, F. 176—177°, aus Oxynaphthoessäure u. Essigsäureanhydrid; ihr Methylester schm. bei 101° C.



(Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 2621—24. 24/9. [13/8.] Organ. Lab. Techn. Hochschule Berlin.)

PROSKAUER.

H. Kiliani und M. Baslen, *Über neue Derivate des Digitogenins*. In Fortsetzung ihrer Arbeiten über Digitonin (93. II. 327) teilen Vff. zunächst eine verbesserte Darst. der Digitogensäure mit, deren wesentlicher Punkt Anwendung einer bedeutend reduzierten Menge Eisessig ist. *Oxim der Digitogensäure*, $\text{C}_{44}\text{H}_{71}\text{O}_4\text{N}$, bildet sich abnormerweise unter Abspaltung von $2\text{H}_2\text{O}$ $\text{C}_{44}\text{H}_{71}\text{O}_4 + \text{NH}_2\text{OH} = \text{C}_{44}\text{H}_{71}\text{O}_2\text{N} + 2\text{H}_2\text{O}$, krystallisiert in derben Nadeln oder Prismen, ll. in A. und Ä., swl. in W., reagiert sauer, F. 175°. Magnesiumsalz, $(\text{C}_{44}\text{H}_{71}\text{O}_2\text{N})_2\text{Mg}$, lange Nadeln, Bariumsalz zu Büscheln vereinigte Nadeln. — Esterifizierung der Säuren aus Digitogenin wurde versucht mit Digitsäure, Digitosäure u. Acetyl- β -anhydridigitsäure, jedoch nur der Digitosäureäthylester erhalten; derbe Nadeln oder Prismen. — Oxydation der Nebenprodukte von der Darstellung der Digitsäure. Zur ausgiebigeren Gewinnung der aus der Digitsäuremutterlauge durch Oxydation erhaltenen zweibasischen Säure $\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_4$ wurden die Säuren besagter Mutterlauge unter abgeänderten Bedingungen, stärkere Konzentration und Vermeidung höherer Temperatur, mit KMnO_4 oxydiert, es resultierte eine einbasische neue Säure, Digsäure, $\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_4$, rein aus dem Ca-Salz dargestellt, ein sehr elektrisches Pulver, ll. in A., swl. in W. Das Ca- u. Ba-Salz krystallisieren gut. — Einwirkung von Salzsäure auf Digitsäure. Durch Einw. von Eisessigchlorwasserstoffsäure bildete sich unter Abspaltung von H_2O die α -Anhydridigitsäure, $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_4$, deren Ca-Salz und Verbindung mit HJ und Anilin erwähnt werden. — Einwirkung von Salzsäure und Essigsäureanhydrid auf α -Anhydridigitsäure lieferte ein Acetylderivat der β -Anhydridigitsäure, $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_5(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}) + \text{H}_2\text{O}$, aus welchem durch Spaltung mit Kalilauge die β -Säure isoliert wurde. Dieselbe, seidenglänzende Nadeln, färbt

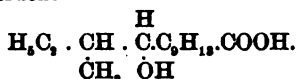
sich am Licht gelblich und schmilzt unter Zers. Ihre Entstehung aus der α -Säure wird durch Annahme eines „Brückensauerstoffes“ im Benzolkern erklärt. (Arch. der Pharm. 232. 334—45. 29/6.) SCHMITZ-DUMONT.

Emil Fischer und Leo Beensch, *Einige synthetische Glucoside.* Unter dem Einfluß starker Salzsäure lassen sich die Zucker mit den Alkoholen und den Oxy-säuren leicht zu Glucosiden verbinden (vgl. 93. II. 584), von denen Vff. eine weitere Anzahl beschreiben. *Äthylglucosid*, $C_6H_{11}O_6C_2H_5$. Vff. geben hier genaue Vorschriften über die Darst. dieses schwierig darzustellenden u. zu reinigenden Körpers, der schon in der ersten Mitteilung erwähnt wurde. Das Äthylglucosid krystallisiert in farblosen Nadeln, die bei 65° schm. $[\alpha]_D^{20} = +140,2^\circ$. FEHLING'sche Leg. wird erst bei längerem Kochen reduziert. *Methylgalaktosid*, $C_6H_{11}O_6CH_3$. Die Krystalle dieser Verb. enthalten, im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet, 1 Mol. Krystallwasser. Wasserhaltig beginnt die Verb. bei 105° zu sintern und schm. gegen 110° . Der F. des getrockneten Präparates liegt bei $111-112^\circ$. $[\alpha]_D^{20} = +163,4^\circ$. FEHLING'sche Lösung wird nur bei längerem Kochen ganz schwach reduziert. *Äthylgalaktosid*, $C_6H_{11}O_6C_2H_5$, bildet farblose, krystallwasserfreie Nadeln, die bei 138 bis 139° (korr.) schm. $[\alpha]_D^{20} = +178,75^\circ$. *Benzylarabinosid*, $C_6H_5O_6CH_2C_6H_5$. Farblose feine Nadeln, die bei $172-173^\circ$ (korr.) schm. $[\alpha]_D^{20} = +215,2^\circ$. *Propylglucosid*, farblose, harte, amorphe M. *Glyceringlucosid*, farbloser, ganz dicker, süßser Sirup, der FEHLING'sche Leg. nicht reduziert.

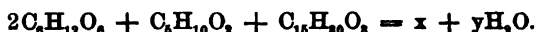
Glucosidogluconsäuren. *Glucosidogluconsäure*, $C_6H_{11}O_6C_6H_{11}O_6$, bildet ein farbloses, amorphes Pulver von schwach säuerlichem Geschmack. Analysiert wurde das Ca-Salz $(C_6H_{11}O_6)_2Ca$, eine weiße, leicht zerreibliche M. *Galaktosidogluconsäure*, $C_6H_{11}O_6C_6H_{11}O_6$, der vorigen Verb. bis zum Verwechseln ähnlich. *Arabinosidogluconsäure*. Schwieriger als die vorigen zu reinigen. Der Vollständigkeit wegen haben Vff. endlich noch den Traubenzucker mit Glykol- und Glycerinsäure zu *Glucosidoglykolsäure* und *Glucosidoglycerinsäure* kombiniert. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 2478—86. 24/9. Berlin.) SACHSSE.

H. J. Taverne, *Über die Produkte der hydrolytischen Zersetzung und über die Zusammensetzung des Convolvulins.* Ausgewählte Jalapwurzeln von Vera-Cruz, grob gepulvert, wurden mit A. erschöpft, die entstandene Leg. verdunstet, der Rückstand mit warmem W. erschöpft, dann mit A. aufgenommen, mit Tierkohle entfärbt und mit Ä. gefällt. Durch mehrfaches Lösen mit A. und Fällen mit Ä. erhält Vf. reines *Convolvulin*, F. 158° , welches das polarisierte Licht nach links dreht, frei von Jalapin. Zur Zers. des Convolvulins l. Vf. dasselbe in Barytwasser, fällt das Barium durch H_2SO_4 verdünnt die Fl. so weit, daß die überschüssige H_2SO_4 0,5% der Leg. beträgt, und dest. mit Dampf 48 Stunden lang. Im Destillat befindet sich eine flüchtige Säure, K. 177° , mit einem spezifischen Drehungsvermögen von $[\alpha]_D = +17^\circ 30'$, deren Calciumsalz mit $5H_2O$ krystallisiert. Bis auf das Drehungsvermögen ist die Säure durchaus identisch mit der *Methyläthyllessigsäure* (2-Methylbutansäure) von PAGENSTECHER; das Auftreten des Drehungsvermögens entspricht übrigens der Ggw. eines asymmetrischen Kohlenstoffatoms. Die Methyläthyllessigsäure wird schon durch die Einw. des Barytwassers aus dem Convolvulin abgespalten. Aus dem Destillationsrückstand krystallisiert eine zweite Säure, deren Reinigung Schwierigkeiten bereitet, endlich aber über ihren Methylester, K_{15} . $206-208^\circ$, F. $33,5^\circ$, erreicht wird. Durch Verseifung des Esters entsteht eine *Oxypentadecylsäure*, F. $50,5^\circ$, welche durch Reduktion mit HJ eine *Pentadecylsäure*, K_{14} . 206° , F. 48° , liefert. Diese letztere Verb. ist also nicht identisch mit der normalen Pentadecylsäure, F. 51° , von KRAFFT. Durch Oxydation mit HNO_3 wird die Oxypentadecylsäure zerlegt in Methyläthyl-lessigsäure und eine *Sebacinsäure*, K_{12} . 235° , F. 116° , welche nicht identisch ist mit der Sebacinsäure, F. $133-133,5^\circ$, von KRAFFT u. NÖRDLINGER. In Anbetracht des

Umstandes, daß die Oxyptadecylsäure kein Lakton bildet, könnte ihr vielleicht die folgende Formel zuerteilt werden:



Die Mutterlauge der Oxyptadecylsäure enthält einen Zucker, welchen Vf. bei zahlreichen Vers. nicht zur Krystallisation zu bringen vermag, dessen Lag. rechtsdrehend ist und in der Wärme FEHLING'sche Lag., ammoniakalische Silberlag., sowie bas. Wismutnitrat reduziert. Der Zucker bildet in der Wärme ein Osazon, F. 205°, dessen Analyse beweist, daß ein Hexose vorliegt. Aus der Polarisationskonstante schließt Vf., daß der vorliegende Zucker wahrscheinlich *Glucose* ist. In Anbetracht der gebildeten Zuckermengen und der Mengen obiger Säuren stellt Vf. die Zersetzungsgleichung auf:



Da die Analysen des Convolvulins sich der Formel $\text{C}_{22}\text{H}_{40}\text{O}_{16}$ nähern, scheint die Zers. durch $1\text{H}_2\text{O}$ herbeigeführt zu sein. Aus dieser Untersuchung geht hervor, daß die unter dem Namen *Rhodeoretinsäure* und *Convolvulinsäure* von älteren Autoren beschriebene Verb. nicht existiert. Das *Convolvulinol* scheint sehr unreine Oxyptadecylsäure zu sein. Die *Convolvulinolsäure* von KRAFFT und MAYER ist identisch mit der Oxyptadecylsäure. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 13. 187—217. Leiden. Org. Chem. Lab. Prof. FRANCHIMONT u. Heidelberg. Lab. Prof. KRAFFT. März 1891 bis Juli 1893.) FROMM.

W. Alberda van Ekenstein, Über das zweite Methylglucosid. E. FISCHER hat bei der Synthese seines ersten Methylglucosides (93. II. 584) die Existenz einer stereoisomeren Verb. vorausgesagt, weil eins der Glucosekohlenstoffatome durch diese Synthese asymmetrisch wird. Vf. beobachtet bei der Wiederholung der Vers. FISCHER's, daß das Drehungsvermögen der salzsauren, methyllalkoh. Zuckerlag. von dem Moment an, wo diese Lag. FEHLING'sche Lag. nicht mehr reduziert, fortwährend steigt. Vf. schließt, daß sich in dieser Lag. eine Verb. mit geringerem Drehungsvermögen in eine solche mit höherem umlagert. Es gelingt in der That, ein linksdrehendes Isomeres zu isolieren bei Verwendung einer 28%ig. HCl, wenn man, sobald das Reduktionsvermögen aufgehört hat, mit Bleicarbonat neutralisiert, das Bleichlorid mit Silbersulfat ausfällt und filtriert. Das Filtrat enthält gleiche Teile beider Isomeren, die neue β -Verb. krystallisiert zuerst in Oktaedern, welche $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ enthalten, und wandelt sich bei gewöhnlicher Temperatur durch alkoh. HCl in die α -Verb. um. Die Unterschiede beider Verbb. erbellen aus der folgenden Tabelle:

	α	β
	F. 164°	104° (wasserfrei)
$[\alpha]_D$ in 8% iger Lag.	+157,6°	—31,85°
$[\alpha]_D$ in 1% iger Lag.	+158,2°	—32,25°

	α	β	
L. in 100% ig. A.	0,5	1,5	} wasserfrei.
L. in 90% ig. A.	1,6	4,2	
L. in 80% ig. A.	7,3	8,5	
L. in Wasser	63,0	58,0	

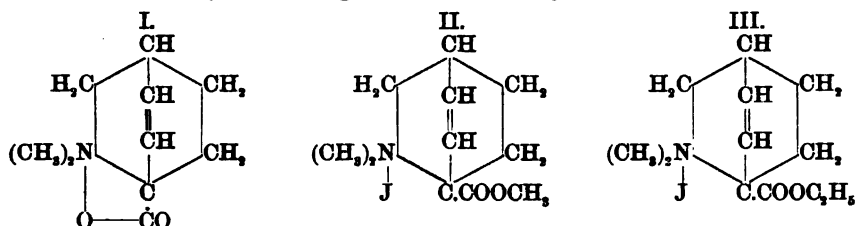
(Rec. trav. chim. Pays-Bas 13. 183—86. [Juni]. Amsterdam.)

FROMM.

W. Koenigs u. J. Hoerlin, Über das Cinchotin oder Hydrocinchonin. Reines Cinchotin, F. 268°, geht bei der Behandlung mit Phosphorpentachlorid in Chlf. in *Cinchotinchlorid*, $\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{ClN}_7$, über. F. 85—87°, aus Ä., sl. in Chlf., Essigäther, A.

und Bzl.; l. in Lgr. u. in W. Beim Kochen mit alkoholischem Kali entsteht unter Abspaltung von Salzsäure *Dihydrocinchen*, $C_{15}H_{11}N_2$, welches KOENIGS zuerst aus den Mutterlaugen des Apocinchens isoliert hat. F. 145° aus 50%ig. Methylalkohol. Pikrat, F. 195°. Spaltet sich mit wss. Phosphorsäurelsg. in *Cincholoipon* u. *Lepidin*, ist also identisch mit dem aus käuflichem Cinchonin erhaltenen Körper (S. 214). Die Oxydation des Cinchotins mit Chromsäure in Schwefelsäure liefert Cincholoipon, F. 236°, neben der schon von FORST und BÖHRINGER konstatierten Cinchoninsäure. Chlorhydrat, F. 198—200°, Chloraurat, F. 203°. Cincholoiponsäure schien sich bei der Oxydation nicht gebildet zu haben. Dieses Resultat stützt die von KOENIGS (l. c.) geäußerte Ansicht, daß Verbb. wie Cincholoipon und Dihydrocinchen, welche nur in verhältnismäßig geringen Mengen aus dem Cinchonin gewonnen werden konnten, ihre Entstehung einer Beimengung von Cinchotin verdanken. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 2290—92. 24/9. [7/8.] München. Labor. d. kgl. Akad. d. Wissensch.) MEYER.

Alfred Einhorn u. Richard Willstätter, *Über das Methylbetaïn des Anhydroecgonins*. Bei der Überführung von Anhydroecgonin in p-Methylendihydrobenzoesäure und weiter in p-Toluylsäure erhielten EINHORN und TAHARA (93. I. 609) ein Zwischenprod., $C_{10}H_{15}NO_2$, welches sie für p-Dimethyldihydrobenzylamin-carbonsäure ansprachen. Diese Anschauung ist nach Vffn. unrichtig, indem das Prod. $C_{10}H_{15}NO_2$, den unveränderten Tetrahydropyridinring des Anhydroecgonins enthält. Der Körper ist nach allen seinen Eigenschaften *Anhydroecgoninmethylbetaïn* (I.) (F. 169°, unter Zers.; all. in W.; wl. in k. A.; unl. in Ä. etc.; Rk. neutral, Geschmack bitter, mit $FeCl_3$ gelb; nicht flüchtig). Die Darst. desselben geschieht aus dem Jodmethylat des Anhydroecgoninäthylesters außer mittels feuchten Silberoxyds auch mit geschlämtem gelben Quecksilberoxyd und weniger rein mittels Bleiglätte.



Durch Einw. von Jodalkylen auf das Anhydroecgoninmethylbetaïn entstehen die Jodmethylate von Anhydroecgoninestern, so mittels Jodmethyl das *Jodmethylat des Anhydroecgoninmethylesters* (II.), $C_{11}H_{15}NO_2J$ (F. 195—196°, farblose Krystalle aus A.), mittels Jodäthyl erwärmt (Rohr) in der Hauptmenge das *Jodmethylat des Anhydroecgoninäthylesters* (III.) (F. 175—177°, farblose Krystalle aus A.), neben einer geringen Menge des HJ-Salzes des Betaïns.

Die Einw. von Jodäthyl auf das Betaïn in absol. alkoh. Lsg. führt nur zu dem HJ-Salz des Betaïns, dagegen in methylalkohol. Lsg. zu dem Jodmethylat des Anhydroecgoninmethylesters. Im ersteren Falle reagierten wohl primär Jodäthyl und Äthylalkohol auf einander unter Bildung von Äthyläther und Jodwasserstoff, im letzteren Fall trat auf den primär gebildeten Äthylester Massenwirkung des Methylalkohols ein. Wie Vff. nachwiesen, läßt sich auch umgekehrt der Methylester durch Kochen (5—6 Stunden) mit Äthylalkohol in den Äthylester überführen.

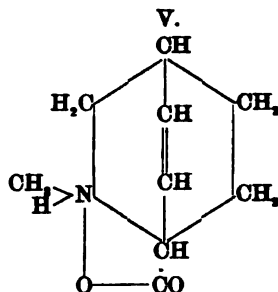
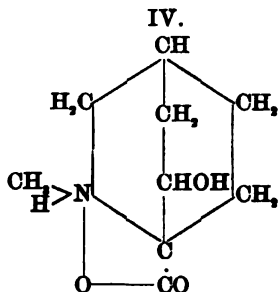
In Übereinstimmung mit der angenommenen Formel spaltet sich das Jodmethylat (II.) beim Kochen mit Alkali in p-Methylendihydrobenzoesäure und *Dimethylamin*, so daß nur zwei Methylgruppen an das Stickstoffatom gebunden sind, welches letzteres fünfwertig ist. Ferner wird beim Behandeln des Jodmethylats (II.) mit Silberoxyd des Anhydroecgoninmethylbetaïn regeneriert.

Die halogenwasserstoffsäuren Salze des Anhydroecgoninmethylbeträins sind Halogenmethyladditionsprodd. des Anhydroecgonins. Die Einw. von alkoh. Salzsäure auf das Betäin erfolgt so, daß Chlorwasserstoff und Äthylalkohol ähnlich wie die Jodalkyle reagieren. Entweder addiert sich direkt Chloräthyl, oder es entsteht zunächst Anhydroecgoninchlormethylat, und dieses wird zu dem Chlormethylat des Anhydroecgoninäthylesters esterifiziert.

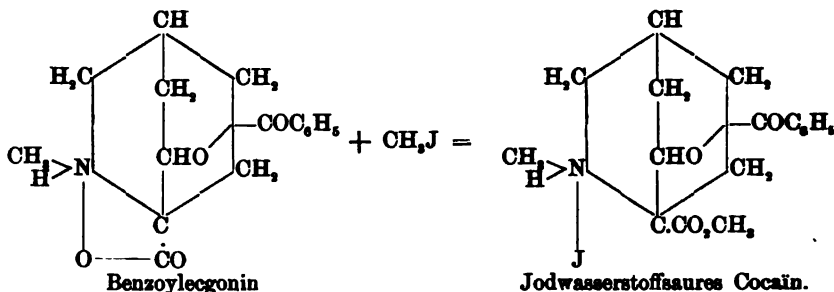
Bei der Esterifizierung des Anhydroecgoninmethylbeträins mit absol. Alkohol und reiner Schwefelsäure erhält man verschiedene Prodd., je nachdem man bei der Isolierung derselben die saure Lsg. unter sorgfältiger Kühlung oder ohne Kühlung alkalisch macht. Im ersteren Falle entstehen zwei stickstoffhaltige Verb., eine in Ä. l., noch nicht weiter untersuchte Base und eine neutral reagierende, in Ä. unl. Verb. (farbloses Öl, all. in W.), welche mit AuCl_3 das Golddoppelsalz des Anhydroecgoninäthylesterchlormethylats, $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{NO}_2\text{Cl}_2\text{Au}$ (F. 167° , schwefelgelbe Blättchen) giebt. Diese stickstoffhaltige Verb. muß daher durch Abspaltung von W. aus dem Anhydroecgoninmethylammoniumhydroxyd hervorgegangen sein.

Kühlt man bei der Isolierung nicht ab, so zers. sich das stickstoffhaltige Prod. unter Auftreten von Dimethylamin und p-Methylendihydrobenzoesäureäthylester, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2$ (K. $225-227^\circ$, farblose Fl.).

Aus der Ähnlichkeit des Anhydroecgoninmethylbeträins mit dem Ecgonin (IV.) u. Anhydroecgonin (V.) läßt sich auf eine betäinartige Konstitution der letzteren schließen.



Die Bildung von jodwasserstoffsäurem Cocain beim Behandeln von Benzoyllecgonin mit Jodmethyl ist nach folgender Gleichung erklärlich:



(Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 2439—54. 24/9. [14/8.] München. Lab. d. Akad. d. Wiss.)
WACHTER.

Richard Wolfenstein, *Über Coniumalkaloide*. Das Coniin, über welches LANDOLT (S. 5) bereits berichtet hat, und welches sich durch ein hohes Drehungsvermögen (bei 19°C . im 0,502 dcm-Rohr $+8,27^\circ$, auf das 0,992 dcm-Rohr umgerechnet $+16,34^\circ$) auszeichnet, erwies sich der Elementaranalyse zufolge als reines Coniin, $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{N}$.

Da auch die Salze dieses Coniins von denjenigen des gewöhnlichen Rechtsconiins keinen Unterschied zeigten, so nahm Vf. an, daß entweder hier ein besonders reines Rechtsconiin vorlag, oder daß die höhere Drehung durch ein stereochemisch verschiedenes Coniin bedingt wurde. Bei der weiteren Verarbeitung des MERCK'schen Coniins zeigte es sich nun, daß bei der fraktionierten Dest. die höher siedenden Anteile auch ein höheres polarimetrisches Drehungsvermögen besaßen:

1. bei 165,5—167,0° C. im 0,992 dcm-Rohr einen Drehungs- α von + 14,49°	
2. „ 167,0—167,2° „ „ „ „ „ „ „ + 15,28°	
3. „ 167,2—169,0° „ „ „ „ „ „ „ + 16,32°	
4. „ 169,0—173,0° „ „ „ „ „ „ „ + 18,16°.	

(Aus dem Destillationsrückstand liefs sich eine geringe Menge Pseudoconhydrin isolieren.) Dieses gegen die Einheitlichkeit der Base sprechende Verhalten liefs vermuten, daß die stärkere Drehung durch eine höher siedende Base veranlaßt ist; die Elementaranalyse des höchst siedenden Prod. gab aber der Coniinformel so nahestehende Resultate, daß aus denselben ein Schluß auf die Natur der Base nicht möglich, war und zu ihrer Isolierung vom Rechtsconiin eine Hindurchführung des Basengemisches durch das Bitartrat bewirkt werden mußte. Das Filtrat vom auskrystallisierten Coniinditartrat stellt einen Sirup vor, aus dem durch Alkali die Base in Freiheit gesetzt, getrocknet und fraktioniert destilliert wurde. Die Fraktion I., 165,2 bis 167° C., drehte im 0,992 dcm-Rohr + 18,18°, Fraktion II. bei 167—168,5° C. + 22,70° und Fraktion III. 168,5—172° + 27,45°. Das Basengemisch enthielt noch Rechtsconiin beigemengt.

Das hochdrehende Basengemenge wurde in das HCl-Salz übergeführt und alles Coniin durch KNO₃ als unl. Nitrosoverb. abgeschieden, die Lsg. mit Alkali übersättigt und die dadurch abgeschiedene Base destilliert. Sie siedete bei 173—174° C. und war *n*-Methylconiin, C₁₁H₁₅N(OH₂). Ihr Geruch erinnert an Coniin, ist aber mehr aminartig; D₄²⁰ 0,8318, Drehung im 0,333 dcm-Rohr + 22,75°, spez. Drehung [α]_D²⁵ = + 81,33°. Das *n*-Methylconiin erwies sich als identisch mit dem von PASSON aus Coniin und methylschwefelsaurem Kalium dargestellten (91. II. 117). Das bearbeitete MERCK'sche Coniin bestand aus ca. 95% Rechtsconiin und 5% *n*-Methylconiin.

Vf. bespricht schließlic noch die in der Litteratur unter der Bezeichnung „Coniin“ aufgeführten Basen und hebt hervor, daß die von KEKULÉ und PLANTA „Methylconiin“ genannte Base als Methylconicein angesehen werden muß. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 2611—15. 24/9. [15/8.] Org. Labor. Techn. Hochsch. Berlin.)

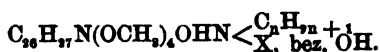
PROSKAUER.

Zd. H. Skraup, Über die Konstitution der Verbindungen von Chinaalkaloiden mit Äthyljodid. Jodwasserstoffsäures Cinchoninjodäthyl wird mit Silbernitrat entjodet und mit Kaliumpermanganat oxydiert, derart, daß auf 4 Teile Cinchoninjodäthyl 8 Teile Kaliumpermanganat kommen. Die vom Braunstein filtrierte Lsg. wird nacheinander mit Bleiessig, HgCl₂ und Jodkadmium gefällt. Die ersten zwei Fällungen liefern bei der Zers. durch H₂S nicht oder nur spärlich krystallisierende Substanzen. Der mit Jodkadmium erzeugte Nd. liefert beim Auskochen mit W. zwei Jodide, eines in geringen Mengen, F. 207—208°, ein anderes reichlicher, F. ca. 200°. Das letztere Jodid krystallisiert mit H₂O, entspricht der Formel C₁₁H₁₅NO₂J, liefert ein bei 229° schm. Chlorid und erweist sich identisch mit dem synthetisch dargestellten Additionsprod. von Jodäthyl an Cinchoninsäure. Durch die Entstehung dieser Jodäthylcinchoninsäure bei obiger Oxydation ist erwiesen, daß die jodwasserstoffsäuren Chinaalkaloide die Alkylhalogene am Chinolinring, die freien Alkaloide die Alkylhalogene an den Stickstoff der „zweiten Hälfte“ anlagern. (Monatshefte f. Chemie 15. 433—36. 30/8. [12/7.]* Graz. Chem. Univ.-Inst.)

FROMM.

G. Pum, *Über das Verhalten des Hydrojodecinchonins zu Wasser.* Vf. erhält durch die Spaltung des Trihydrojodecinchonins durch sd. W. unter gewöhnlichem Druck *Cinchonin* neben *Isocinchonin*. Auch durch die Spaltung mit W. unter Druck erhält Vf. im Gegensatz zu LIPPMANN und FLEISSNER (vgl. 93. II. 586) dieselben Prodd. und niemals das von genannten Autoren beschriebene *Pseudocinchonin*. Vf. vermutet, daß das Pseudocinchonin entweder aus einem dem Trihydrojodecinchonin beigemengten Prod. stammt oder gewissen Bedingungen der Rk., die LIPPMANN u. FLEISSNER nicht näher angegeben haben, seine Entstehung verdankt. (Monatshefte f. Chemie 15. 446—54. 30/8. [12/7.*] Graz. Chem. Univ.-Inst.) FROMM.

H. Kunz-Krause, *Beiträge zur Kenntnis des Emetins.* Zur Wahrung der Priorität gegenüber PAUL und COWNLEY (S. 624) rekapituliert Vf. die Schlufssätze aus seiner vor 7 Jahren veröffentlichten Arbeit (87. 1082) und vervollständigt dieselben durch folgende vorläufige Ergebnisse weiterer Unters.: 1. Emetin liefert wie mit CH_3J auch mit $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ ein Additionsprod. *Äthylemetoniumjodid*, $\text{C}_{30}\text{H}_{40}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}_2\text{O}_2\text{J}$, aus dem mittels feuchtem Ag_2O die Base *Äthylemetoniumhydrat*, $\text{C}_{30}\text{H}_{40}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}_2\text{O}_2\text{OH}$, erhalten wird. — 2. Das Verhalten des Emetins gegen Benzoylchlorid, ferner die Darst. einer S-haltigen Farbbase und die Löslichkeit des Emetins in Alkalien, bezw. deren Carbonaten, machen die Ggw. von OH im Emetin wahrscheinlich. — 3. Emetin enthält 4 Methoxygruppen, wie nach ZEISEL ermittelt wurde. Da nun Emetin 5 At. O und $(\text{OCH}_3)_4$ enthält, so wird indirekt bewiesen, daß das fünfte O-At. als OH zugegen ist. Emetin besitzt daher die vorläufige Konstitutionsformel: $\text{C}_{30}\text{H}_{37}\text{N}(\text{OCH}_3)_4\text{OH.N}$, und den Alkylemetoniumverb. entspricht die Formel:



4. Das Auftreten eines intensiven Moschusgeruchs beim Behandeln mit konz. HNO_3 macht es wahrscheinlich, daß im Emetin ein dem von BAUR zur Darst. von künstlichem Moschus verwendeten Tertiärbutyltoluol verwandter Kern vorhanden ist, der dabei als Trinitroverb. abgeschieden wird. Die Vers. wurden mit einheitlichem, amorphem Emetin nach PODWISSOTZKI ausgeführt und sollen fortgesetzt werden. (Schweiz. Wchschr. Pharm. 32. 361—62. [Aug.] Lausanne. Univ.) HEFELMANN.

Richard Wolfenstein, *Über Coniin.* Nach LADENBURG unterscheidet sich das Isoconiin von den Isomeren u. a. durch die Unlöslichkeit seines Platindoppelsalzes in Ä.-A. (2 Ä. + 1 A.); demgegenüber bestätigen alle Angaben in der Litteratur, daß das Coniinplatindoppelsalz ebenfalls im Ä.-A.-Gemisch unl. ist. Vf. hat deshalb reines Coniinchlorhydrat in das Pt-Doppelsalz umgewandelt und als charakteristisch F. des wasserhaltigen Salzes, $(\text{C}_8\text{H}_{11}\text{NHCl})_2\text{PtCl}_4 + \text{H}_2\text{O}$, zu 78°, F. des wasserfreien Salzes bei 175° C. gefunden; demnach findet man auch F. der wasserhaltigen Verb. bei 75°, sobald man sie in einen auf die betr. Temperatur vorgewärmten Schmelzpunktsapparat plötzlich bringt, dagegen erst bei 175°, wenn sie in gewöhnlicher Weise langsam erwärmt wird.

Bei der Best. der Löslichkeit des Pt-Doppelsalzes im Ätheralkoholgemenge kann eine Löslichkeit von 8,6% erzielt werden, welche daher rührt, daß das Pt-Salz beim Übergießen mit Ä. u. A. verharzt, wobei auch die orange Farbe ins Ziegelrote umschlägt, was besonders leicht eintritt, wenn das Salz noch feucht ist. Das verharzte Salz geht aber bald wieder in die krystall. Form über, die in Ä. + A. unlös. ist, wie die Hauptmenge des Salzes. Die aus dem Pt-Salz wieder freigemachte Base hat die optischen Eigenschaften des ursprünglichen Coniins beibehalten. Das Rechtsconiinplatinsalz ist also in Ätheralkohol ebenfalls unl., wie dasjenige des Isoconiins; bei der Trennung beider Salze durch Ä. + A. muß also immer ein Rechtsconiin enthaltendes Isoconiin hervorgehen. (Die LADENBURG'schen Angaben erklären sich dadurch, daß derselbe wasser-

haltiges Platinsalz mit gewöhnlichem $[H_2O]$ enthaltenden] Ätheralkohol behandelte.) Die von MÜLLER ausgeführten krystallographischen Messungen des Isoconiin- und Rechtsconiindoppelsalzes bewiesen, daß in der That in dem Isoconiin LADENBURG's noch Rechtsconiin enthalten war.

Es folgt die Charakterisierung einiger Salze des reinen Rechtsconiins: Das *Pikrat*, in Ä. u. A. ll., F. 75°; das *Goldsalz*, in W. wl., F. 77°; F. des *Coniin-chlorhydrates* liegt bei 217,5—218,5°, des *Jodhydrates* bei 165°, der *Jodkadmiumverb.*, $(C_8H_{17}NHJ)_2CdJ_2$, bei 118°, des *Bromhydrates* bei 211° u. des *Ditartrats* bei 54° C. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 2615—21. 24/9. [15/8.] Organ. Labor. Techn. Hochschule Berlin.)

PROSKAUER.

J. Klimont, *Zur Technologie der Harzessenz*. Die Harzessenz oder *Pinolin* bildet eine Fraktion bei der trockenen Dest. der gewöhnlichen Sorten Fichtenharz; es ist im rohen Zustande ein dunkles, mittelschweres Öl von penetrantem Geruch, welches bei dem wiederholt destillierten Prod. noch intensiver ist. Diese unangenehme Eigenschaft steht einer ausgedehnten technischen Verwendung des Pinolins hinderlich im Wege; im rohen Zustande wird es als Putzöl benutzt, im raffinierten als Lösungsmittel für Fettsäuren u. Paraffin in den Wachsstockfabriken. Die Ansichten über die chemische Zus. der Harzessenz gehen auseinander. SCHIEL giebt an, daß sie aus Kolophonen und Terpentinöl bestehe. (Fortsetzung folgt.) (Chem. Revue üb. die Fett- u. Harz-Ind. 1894. 3—4. 20/9.)

MEYER.

F. W. Semmler, *Über Linaloolen*, $C_{10}H_{18}$. Reduziert man Linalool (91. I. 415) mit metallischem Natrium und absol. A. oder besser durch Erhitzen (220—230°; 3 1/2—4 Stdn.; Rohr) mit Zinkstaub, Destillieren des Prod. mit W. und Kochen des Destillates mit metallischem Na, so resultiert das *Linaloolen*, $C_{10}H_{18}$ (K. 165—168°), eine olefinische Verb. mit zwei doppelten Bindungen. Mit konz. Schwefelsäure unter zeitweisem Umschütteln erwärmt (ca. 20 Min., Wasserbad), das Prod. mit Wasserdampf destilliert, abgehoben und mit metallischem Na gekocht, liefert Linaloolen das *Cyklo-linaloolen* (K. 165—167°; D_{17}^{20} 0,8112; $n_D^{20} = 1,4602$, ein Kohlenwasserstoff mit nur einer doppelten Bindung. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 2520—21. 24/9. [11/8.]

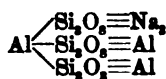
WACHTER.

A. A. Barrett, *Einige Trugschlüsse bei der Untersuchung des Citronenöls*. Die zur Prüfung des Citronenöls vorgeschlagenen Methoden, nämlich die polarimetrische, die refraktometrische Bestimmung und die Bestimmung des D, sind nach des Vf. Bestimmungen an echten Citronenölen unzulänglich, da die Werte für das Citronenöl selbst in sehr weiten Grenzen schwanken u. durch die zur Verfälschung verwendeten Mittel nur wenig beeinflusst werden. Die Prüfung auf Zusatz von Mineralölen, sowohl mit A., als auch durch Verdunsten des Öles auf Papier, ist zuverlässig. (The Chemist and Druggist 45. 203; Chem.-Ztg. 8. Rep. 235.)

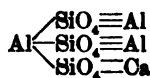
FROMM.

Mineralogische und geologische Chemie.

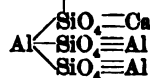
F. W. Clarke, *Über die chemische Konstitution der Zeolithe*. Der Vf. geht bei seinen Betrachtungen von folgenden Sätzen aus: 1. Die aluminiumhaltigen Silikate sind Derivate der einfachen normalen Salze $Al_4(SiO_3)_8$, $Al_4(Si_2O_5)_8$, etc. 2. Die beiden Säureradikale SiO_4 und Si_2O_5 (im Folgenden mit X bezeichnet) können sich in unbestimmten Verhältnissen gegenseitig ersetzen. 3. Von den beiden Grenzfeldspaten wird der *Albit* als das erste Substitutionsderivat des unbekannten Salzes $Al_4(Si_2O_5)_8$ und der *Anorthit* als das entsprechende Calciumorthosilikat betrachtet. Durch Verdreifachung der für beide Mineralien einfachsten Formeln resultieren folgende Formeln:



Albit.



Ca



Anorthit.

Aus diesen Formeln sind diejenigen einer großen Anzahl von Zeolithen ableitbar, wenn das Natriumsalz als durch das äquivalente Orthosilikat, das isomer mit Nephelin ist, u. das Calciumsalz als durch das entsprechende Trisilikat (das freilich rein hypothetisch ist) ersetzbar angenommen wird. Die Mehrzahl der Zeolithe (sie werden als „normale“ bezeichnet) ordnen sich dann den beiden Gruppen unter:

- I. $\text{Al}_x\text{X}_y\text{R}'_z \cdot x\text{aq.} + \text{Al}_y\text{X}_z\text{R}'_x \cdot x\text{aq.}$ und
 II. $\text{Al}_x\text{X}_y\text{R}'_z \cdot x\text{aq.} + \text{Al}_y\text{X}_z\text{R}'_x \cdot x\text{aq.}$

Der Vf. giebt eine ausführliche Diskussion der Formeln der einzelnen „normalen“ Zeolithe, deren Resultate die folgende Übersicht zeigt:

Zeolithe erster Gruppe:

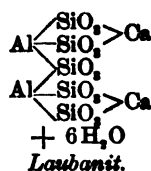
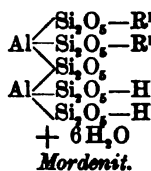
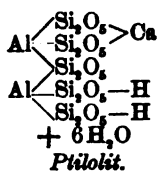
<i>Thomsonit</i> ,	$\text{Al}_4(\text{SiO}_4)_6(\text{CaNa}_2)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O};$
<i>Gismondin</i> ,	$\text{Al}_4(\text{SiO}_4)_6(\text{CaK}_2)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O};$
<i>Phillipsit</i> ,	$\text{Al}_4\text{X}_2\text{CaR}'_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O};$
<i>Levyn</i> ,	$\text{Al}_4\text{X}_2\text{Ca}_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O};$
<i>Chabasit I</i> ,	$\text{Al}_4\text{X}_2\text{Ca}_2 \cdot 18\text{H}_2\text{O};$
<i>Chabasit II</i> ,	$\text{Al}_4\text{X}_2\text{Na}_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O};$
<i>Gmelinit</i> ,	$\text{Al}_4\text{X}_2\text{Na}_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O};$
<i>Hydronephelin</i> ,	$\text{Al}_4(\text{SiO}_4)_6\text{Na}_2\text{H} \cdot 3\text{H}_2\text{O};$
<i>Offretit</i>	$\text{Al}_4\text{X}_2\text{R}'_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}.$

Zeolithe zweiter Gruppe:

<i>Foresit</i> ,	$\text{Al}_4(\text{SiO}_4)_6\text{CaH}_{10} \cdot \text{H}_2\text{O};$
<i>Skolezit</i> ,	$\text{Al}_4(\text{SiO}_4)_6\text{Ca}_2\text{H}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O};$
<i>Laumontit</i> ,	$\text{Al}_4\text{X}_2\text{Ca}_2\text{H}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O};$
<i>Heulandit</i> ,	$\text{Al}_4\text{X}_2\text{Ca}_2\text{H}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O};$
<i>Epistilbit</i> ,	$\text{Al}_4\text{X}_2\text{Ca}_2\text{H}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O};$
<i>Stilbit</i> ,	$\text{Al}_4\text{X}_2\text{Ca}_2\text{H}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O};$
<i>Faujasit</i> ,	$\text{Al}_4\text{X}_2\text{Na}_2\text{CaH}_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O};$
<i>Natrolith</i> ,	$\text{Al}_4(\text{SiO}_4)_6\text{Na}_2\text{H}_2.$

Als in diese Gruppen nicht einreihbar werden noch folgende Zeolithe getrennt besprochen:

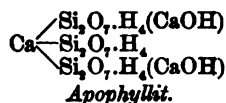
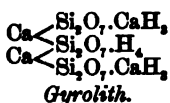
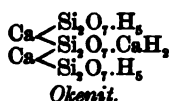
Ptilolit, *Mordenit*, *Laubanit*. Die beiden ersteren sind Salze der zweibasischen Säure $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_6$, während im Laubanit ein Metasilikat von ganz ähnlichem Typus vorliegt:



Analcim würde sich als $\text{H}_4\text{Na}_2\text{Al}_2\text{X}_2$ auffassen lassen, wodurch er als naher Verwandter des Natroliths in die zweite der obigen Gruppe kommen würde. Da er aber krystallographisch dem Leucit nahesteht, in den er sich auch nach LEMBERG durch Einw. alkal. Legg. umsetzt, ebenso wie der Leucit zu Analcim, so giebt Vf. den beiden Mineralien die folgenden übereinstimmenden Formeln:



Okenit, *Gyrolith* und *Apophyllit*, die drei aluminiumfreien Zeolithe, erhalten folgende Formeln übereinstimmender Struktur:



Beim Apophyllit ist die einwertige Atomgruppe Ca—OH teilweise durch Fluor ersetzt. (Am. J. Science, SILLIMAN [3.] 48. 187—93. 1/9. [26/6.] Washington. Geol. Landesunters. der Ver. Staaten. — Z. anorg. Ch. 7. 267—74.) NIES.

C. A. Ingersoll, *Über hemimorphe Wulfenitkrystalle von Neumexiko. Mit drei Figg.* Die 1—2 mm großen, weißen, stark diamantglänzenden Kryställchen entstammen den von W. E. HIDDEN (93. I. 182) beschriebenen Türkisminen in den Jarilla Mountains, Dofia Ana County, Neumexiko, wo sie mit Quarz, Eisenkies, Kupferkies, Malachit, Gips, Jarosit und Kaolin im Trachyt vorkommen. An Formen wurden 0P, P, $\frac{1}{2}P\infty$, $P\infty$, $2P\infty$ und $\frac{P3}{2}$ beobachtet u. unter Zugrundelegung des von DAUBEE für Wulfenit angegebenen Axenverhältnisses $a : c = 1 : 1,5771$ bestimmt. Die drei Abbildungen stellen verschiedene Typen dar, die im wesentlichen dadurch von einander abweichen, daß 0P, das am unteren Pol stets stark entwickelt ist, am oberen Pol bald auch noch ziemlich groß, bald nur klein auftritt, bald ganz fehlt. Der schon hierdurch angedeutete hemimorphe Charakter wird noch besonders deutlich dadurch, daß die für Wulfenit übrigens neue Fläche $2P\infty$ überhaupt nur am unteren Ende auftritt, wie denn auch die ebenfalls am Wulfenit erstmals beobachtete Fläche $\frac{P3}{2}$ ähnlich wie 0P am unteren Ende viel größer, als am oberen entwickelt ist. Neben diesem Hemimorphismus, der sich gewiß auch auf die isomorphen Spezies Scheelit, Powellit und Stolzit erstreckt, ist auch die pyramidale Hemiëdrie an den Kryställchen sehr gut zu erkennen, einestheils durch eine oscillatorische Streifung der Pyramidenflächen, die sich nur auf der einen Seite der Polkanten vorfindet, anderenteils durch die Entwicklung der achtseitigen Pyramide $P3$ als nur vierseitige, an $P\infty$ einseitig angesetzt. (Am. J. Science, SILLIMAN [3.] 48. 193—95. 1/9. [April.] New-Haven. Sheffield. Scientific School. Labor. für Min. und Petrogr.) NIES.

J. H. Pratt, *Mineralogische Notizen über Cerussit, Kieselzink und Zirkon. Mit 6 Figg.* 1. *Cerussit.* Das Mineral findet sich auf der Judge-Grube zu Black Hawk, Meagher County, Montana, wo es mit anderen Produkten der Zers. des Bleiglanzes vorkommt, der dort das hauptsächlichste Erz bildet. Kleine vorzüglich entwickelte Krystalle, teils einfache, teils Zwillinge, sitzen auf größeren krystallinischen Partien des Minerals auf. Die Messungen werden unter Zugrundelegung des von von KOKSCHAROW angegebenen Axenverhältnisses $a : b : c = 0,609968 : 1 : 0,723002$ berechnet.

2. *Kieselzink.* Krystallisierte Vorkommnisse sind in Amerika selten u. werden hier erstmals von Sterling Hill, New-Jersey, und Grube Harriet and Maid of Erin, Clear Creek County, Colorado, beschrieben. Es handelt sich um kleine Krystalle, die tafelförmig nach (010) und zugleich nach der c-Axe gestreckt sind. Da sie sämtlich an dem einen Ende aufgewachsen sind, ließ sich hemimorphe Entwicklung nicht beobachten.

3. *Zirkon.* In dem von F. D. ADAMS (S. 568) beschriebenen Nephelinsyenit von Dungannon kommen Zirkone von zweierlei Formentypen vor. Die einen bestehen aus $\infty P\infty.P$, sind aber so verzerrt, daß eine hexagonale Kombination $\infty P2.R$ vorzuliegen scheint; die anderen zeigen neben vorwaltender Pyramide ∞P , $\infty P\infty$ und $2P$. (Am. J. Science, SILLIMAN [3.] 48. 212—15. 1/9. [Juni.] New-Haven. Sheffield. Scient. School. Lab. f. Min. u. Petr.) NIES.

L. V. Pirsson und H. L. Wells, *Über das Vorkommen von Leadhillit in Missouri und dessen chemische Zusammensetzung. Mit 2 Figg.* Das Mineral war bis jetzt nur von drei amerikanischen Fundorten bekannt: Newberry District und Spartanburg District in Südcarolina und von der Schultz-Goldgrube in Arizona. Das neu aufgefundene Material stammt von Granby, Missouri, und ist in zum Teil gut entwickelten Krystallen einem wesentlich aus Cerussit bestehenden Gemenge aufgewachsen, das die Formen des Mutterminerals, eines Bleiglanzes, ziemlich gut konserviert hat. Einzelne Krystalle sind leicht isolierbar u. zu Messungen geeignet, andere bilden durch Parallelstellung oder auch Zwillingbildung Aggregate. Die anscheinend hexagonalen Tafeln bestehen aus OP , ∞P und $\infty P\infty$, wozu untergeordnet noch $+2P\infty$, $-2P\infty$, $P4$ und $\frac{1}{2}P4$ kommen. Diese Formen wurden unter Zugrundelegung der von LASPEYRES angegebenen Elemente bestimmt: $a : b : c = 1,74764 : 1 : 2,21549$; $ac = 89^\circ 47' 38''$. Außer einfachen Formen wurden Zwillinge nach ∞P , vielleicht auch nach OP beobachtet. Die Spaltbarkeit geht deutlich nach OP . Die optische Unters. ergab einen negativen Charakter; die Ebene der optischen Axen ist parallel zu $\infty P\infty$, u. die spitze Bisectrix senkrecht zu OP . Der Winkel der optischen Axen ist klein, die Dispersion groß. $2E$ wurde für Thallium $= 20^\circ 27'$, für Natrium $= 20^\circ 8'$, für Lithium $= 18^\circ 52'$ bestimmt. Bei Erhöhung der Temperatur vermindert sich der Winkel der optischen Axen sehr schnell, und das Mineral wird schon unter 100° einaxig; nach Verlauf von etwa 24 Stunden kehrt der normale Zustand zurück. Ätzfiguren wurden unter Anwendung verd. Salpetersäure erzeugt; sie ähneln den von BAUMHAUER am Glimmer beobachteten und tragen einen deutlich monoklinen Charakter. Ganz besondere Sorgfalt wurde der chemischen Unters. (Analyse Nr. 1) zugewandt, um die Frage nach der Zus. des Leadhillits zu entscheiden. GROTH giebt dem Mineral die Formel $4PbO.2CO_2.SO_3.H_2O$ (Nr. 2), HINTZE $7PbO.4CO_2.2SO_3.2H_2O$ (Nr. 3) und LASPEYRES seinem *Maxit*, der später als identisch mit Leadhillit erkannt wurde, $18PbO.9CO_2.5SO_3.5H_2O$ (Nr. 4). Die unten gegebene Zusammenstellung zeigt, daß die neue Analyse sehr genau mit GROTH's einfacher Formel übereinstimmt. Bei der Analyse wurde zunächst Kohlensäure und W. in einem Verbrennungsrohr bei schwacher Rotglut ausgetrieben, wobei man sich überzeugte, daß bei dieser Temperatur kein Verlust an Schwefelsäure eintrat. Die geglühte Substanz wurde mit Kalium- und Natriumcarbonat und einer Spur von Kaliumnitrat erhitzt, mit heißem W. ausgezogen und im Filtrat die Schwefelsäure als $BaSO_4$ bestimmt. Der Rückstand löste sich in verd. Salpetersäure mit etwas Salzsäure, wurde dann mit Schwefelsäure eingedampft, bis zur beginnenden Rotglut erhitzt, worauf sich dann das Bleisulfat ohne Fehler bestimmen ließ, wenn man nur die Einwirkung reduzierender Gase vermied. Der Vergleich der erhaltenen Analysenresultate mit den verschiedenen Formeln, die von verschiedenen Autoren für Leadhillit angenommen werden, ergab:

1. Analyse. — 2. GROTH's Formel. — 3. HINTZE's Formel. — 4. LASPEYRES' Formel.

	SO_3	CO_2	PbO	H_2O	Summe	D.
1.	7,33	8,14	82,44	1,88	99,59	6,54
2.	7,53	8,29	82,49	1,69	100	—
3.	8,27	9,11	80,76	1,86	100	—
4.	8,16	8,08	81,92	1,84	100	—

(Am. J. Science, SILLIMAN [3.] 48. 219—26. 1/9. [Juni.] New-Haven. Sheffield. NIES.

Schluß der Redaktion: den 9. Okt. 1894.

Hamburg, Berlin, Breslau, Chemnitz, Cöln a. Rh., Dresden, Frankfurt a. M., Leipzig, Magdeburg, Mannheim, München, Nürnberg, Prag, Stuttgart, Wien, Zürich, London.

Insertions - Gebühren
für die

60 mm breite Petitzeile
20 Pfennige.

der Tentelw'schen chemischen Fabrik bei St. Petersburg. [140

Chemisch reines Platin in Barren, Blech, Draht (hart oder weich), Tiegel, Schalen, Konzentrationsgefäße für Schwefelsäure und sonstige Geräte, auch nach Zeichnung. Platinbruch wird in Zahlung genommen. — Adresse:

Platinbruch wird in Zahlung genommen. — Adresse:

Tentelw'sche chemische Fabrik, St. Petersburg.

**Fabrik und Lager
aller**

**Gefäße und
Gerätschaften
für chem. pharmac.**

desgl. Schau- und
Verpackungsgefäße

für Chemikalien, Drogen,
Parfumerie etc.

Neu Filtrirtrichter mit Innenrippen,
sehr praktisch. [99

Preisverzeichnisse gratis und franko.

Japanlackfarbe.

peinture brillante du Japon,
schützt Holz und Metalle gegen atmo-
sphärische Einflüsse besser als Ölstrich
oder Lacküberzug. [113]

Societät Molijn & Co., Rotterdam.

Deutsches Schwamm-Import-Haus

J. Lorenz, Offenbach a. M.

Billigste und reellste Bezugsquelle in Schwämmen jeder Art. [158]

Muster-Sortimente 5—100 Mark.

Jute-Sackband.

4 fach bis 6 fach à 60 Pf. per Kilogr., 8 fach
bis 11 fach à 65 Pf. per Kilogr.

Sackcordel.

gute, starke Qualität à 75 Pf. per Kilogr.

Plombenschnur

zum Zubinden der Säcke, welche plombiert werden sollen, à 100 Pf. per Kilogr.

Näh-Bindfaden

zum Zuzählen der Säcke à 110 Pf. per
Kilogr. liefern als Spezialität [188

**Brüder Holtschmidt,
Braunschweig. 67.**

Verlag von **Leopold Voss** in **Hamburg.**

Untersuchungen

über

Dämmerungs-Erscheinungen

zur Erklärung

der nach dem

Krakatau-Ausbruch beobachteten atmosphärisch-optischen Störung

VON

J. Kiessling,

Professor am Johanneum zu Hamburg.

Mit 9 Farbendruck-Tafeln nach Aquarellen von Prof. Dr. Pechuel-Loesche,
4 Karten und 8 Holzschnitten.

Mit Unterstützung der Königl. Akademie der Wissenschaften zu Berlin.

Gross 4. In Halbfranzband # 36.—.

Soeben erschienen:

Grundzüge der Chemie.

Methodisch bearbeitet

von

Prof. Dr. Rudolf Arendt.

Mit einer systematischen Übersicht der wichtigsten Mineralien und Gesteine und 180 Figuren im Text.

Fünfte, vermehrte und verbesserte Auflage.

1894. *M* 2.40.

Anorganische Chemie in Grundzügen.

Methodisch bearbeitet

von

Prof. Dr. Rudolf Arendt.

Mit einer systematischen Übersicht der wichtigsten Mineralien und Gesteine und 150 Figuren im Text.

Sonderabdruck nach des Verfassers „Grundzügen der Chemie“, fünfte Auflage.

Zweite, vermehrte und verbesserte Auflage.

1894. *M* 1.60.

Leitfaden

für den

Unterricht in der Chemie.

Methodisch bearbeitet

von

Prof. Dr. Rudolf Arendt.

Vierte, verbesserte und vermehrte Auflage.

Mit 85 Abbildungen im Text.

1892. *M* —.80.

Technik der Experimentalchemie.

Anleitung zur Ausführung chemischer Experimente für Lehrer und Studierende sowie zum Selbstunterricht.

Von

Prof. Dr. Rudolf Arendt.

Zweite, umgearbeitete Auflage.

Ein Band mit 780 Abbildungen und einer Figurentafel.

1892. Preis *M* 20.—, gebunden *M* 22.50.

(Auch zu beziehen in 10 Lieferungen zum Preise von je *M* 2.—.)

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Chemisches Central-Blatt.

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie.

Redaktion: Professor Dr. Rudolf Arendt
in Leipzig-Gohlis, Sidonienstrasse 7, I.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Dr. G. BODLÄNDER in Clausthal i/H. — Dr. E. FROMM in Freiburg i. B. — Dr. HEFELMANN in Dresden. — Prof. Dr. JANECEK in Agram. — Dr. RICH. JOS. MEYER in Berlin. — Dr. F. MUHLERT in Prag. — Prof. Dr. W. NERNST in Göttingen. — Prof. Dr. F. NIES in Hohenheim. — Prof. Dr. R. SACHSSE in Leipzig. — Dr. A. SAUER in Heidelberg. — Dr. V. WACHTER in Nördlingen. — Dr. A. WIHTOL in St. Petersburg.

Verlag von LEOPOLD VOSS in HAMBURG, Hohe Bleichen 34.

LXV. Jahrgang (IV. Folge. VI. Jahrgang) Band II.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände.

Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben. Preis des Bandes 30 Mark.

Inhalt: Allgemeine und physikalische Chemie. J. M. Eder u. E. Valenta, Über das Spektrum des Kaliums, Natriums und Kadmiums etc. 769. — Raoul Pictet, Phosphoreszenz 769. — Ulrich Dühring, Das Gesetz gasförmiger Mischungen 769. — J. W. Brühl, Studien über Tautomerie 770. — Adolfo Bartoli, Elektrisches Leitungsvermögen der zusammengesetzten Äther 770. — A. Bartoli und E. Stracciati, Die Veränderungen in der spezifischen Wärme des Wassers zwischen 0° und 32° 770; Die spezifische Wärme des Wassers unter konstantem Volum 770. — E. Rimbach, Das Verhältnis der Saccharimetergrade zu Kreisgraden für Natriumlicht 770. — L. Bruner, Über die Schmelzwärmen einiger organischen Verbb. 771. — Felice Garelli, Erstarrungspunkte isomorpher Mischungen 771.

Anorganische Chemie. G. Lunge u. G. Porschnew, Zur Kenntnis des Stickstofftrioxyds 771. — J. W. Retgers, Über eine einfache Darstellungsweise des Phosphorwasserstoffes 772. — G. Giorgis, Saures Thalliumcarbonat 773. — Charles O. Curtman, Über die Hydrate von Calciumbromid etc. 773. — L. M. Dennis u. W. H. Magee, Chemie des Cers 773. — Edgar F. Smith und Henry C. Burr, Ein Versuch zur Darstellung von Molybdänhexachlorid 774.

Organische Chemie. A. Desgrez, Studium der ungesättigten Kohlenwasserstoffe 774. — K. T. P. Mac Elroy, Kontraktion wässriger Lösungen von Aceton 775. — Angelo Angeli, Einwirkung der salpetrigen Säure auf Aminouracil etc. 775. — R. Radenhausen, Weiteres über die Verbb. von Zuckerarten mit primären Hydrazinen 776. — Allein und F. Gaud, Über gewisse Zersetzungsprodukte der Glucose 776. — Harry Ingle, Über p-Diacetylbenzol 777. — P. Jannasch u. M. Weiler, Einwirkung von Natrium auf Monobromessäuren 777. — O. Manasse, Synthese aromatischer Oxyalkohole 778. — L. Claisen, Unterss. über die Oxymethylenverbb. 778. — A. Hantzsch u. H. Freese, Schwefelhaltige Begleiter der Anilinbasen etc. 780. — Guido Pellizzarri, Neue Synthese des Triazols 780. — C. Paal u. L. Vanvolxem, Konstitution der Söderbaum-Widman'schen Ethen-dihydroaci- und Thiomiazine 781. — C. Paal u. O. Commerell, Synthesen von Cumethiazoderivaten 781. — Raphael Meldola u. Edgar S. Hanes, Azoverbb. der Orthoreihe 782. — W. J. Sell u. T. H. Easterfield, Unterss. über Citrazinsäure 783. — A. G. Perkin u. F. Cope, Derivate des Anthrachinons 784. — G. Ciamician u. G. Boeris, Konstitution des Hydrochinolins 785. — Adolfo Ferratini, Dihydrochinolin 786. — Fritz Blau, Zur Konstitution des Nikotins 787. — A. Soldaini, Neue Verbb. der Alkaloide von *Lupinus albus* 788.

Technische Chemie. F. Förster, Vergleichende Prüfung einiger Glassorten hinsichtlich ihres chemischen Verhaltens 788. — Friedrich C. G. Müller, Die Unters. von J. O. Arnold u. A. A. Read über die Formen des Kohlenstoffs im Stahl 788. — V. Wartha, Über ungarische Weine 789. — W. H. Krug, Einige Merkmale californischer Weine 789. — A. Dathe, Zur Theorie des Färbeprozesses 789. — Frédéric Reverdin, Übersicht der neuen Farbstoffe vom Standpunkte ihrer Anwendung in der Färberei 790. — Ed. Ehrmann, Fortschritte in der Industrie der Farbstoffe im Jahre 1893 790. — R. Ed. Liesegang, Das Relief von Bromsilbergelatineplatten 791; Rhodansilber 791. — Joly, Temperatur und photochemische Wirkung 791. — R. Namias, Über das Tönen von photographischen Silberbildern mit den Ferrocyaniden der Metalle 792.

Namenregister.

Angeli, A. 775.	Desgrez, A. 774.	Ingle, H. 777.	Porschnew, G. 771.
Allein 776.	Dühring, U. 769.	Jannasch, P. 777.	Radenhausen, R. 776.
Bartoli, A. 770.	Easterfield, T. H. 783.	Joly 791.	Retgers, J. W. 772.
Blau, F. 787.	Eder, J. M. 769.	Krug, W. H. 789.	Reverdin, F. 790.
Boeris, G. 785.	Ehrmann, E. 790.	Liesegang, R. E. 791.	Rimbach, E. 770.
Brühl, J. W. 770.	Elroy, K. T. P. M. 775.	Lunge, G. 771.	Sell, W. J. 783.
Bruner, L. 771.	Ferratini, A. 786.	Magee, W. H. 773.	Smith, E. F. 774.
Burr, H. C. 774.	Förster, F. 788.	Manasse, O. 778.	Soldaini, A. 788.
Ciamician, G. 785.	Freese, H. 780.	Meldola, R. 782.	Stracciati, E. 770.
Claissen, L. 778.	Garelli, F. 771.	Müller, F. C. G. 788.	Valenta, E. 769.
Commerell, O. 781.	Gaud, F. 776.	Namias, R. 792.	Vanvolxem, L. 781.
Cope, F. 784.	Giorgis, G. 773.	Paal, C. 781.	Wartha, V. 789.
Curtman, C. O. 773.	Hanes, E. S. 782.	Pellizzari, G. 780.	Weiler, M. 777.
Dathe, A. 789.	Hantzsch, A. 780.	Perkin, A. G. 784.	
Dennis, L. M. 773.		Pictet, R. 769.	

Aleynige Inseraten-Annahme
bei **Rudolf Mosse**
Annoncen-Expedition
für sämtliche Zeitungen
Deutschlands u. d. Auslandes.

Hamburg, Berlin, Breslau, Chemnitz, Köln a. Rh., Dresden, Frankfurt a. M., Leipzig, Magdeburg, Mannheim, München, Nürnberg, Prag, Stuttgart, Wien, Zürich, London.

Anzeigen.

Insertions-Gebühren
für die
60 mm breite Petitzeile
20 Pfennige.

Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn in Braunschweig.

(Zu beziehen durch jede Buchhandlung.)

Soeben erschienen: [163

Roscoe-Schorlemmer's Kurzes Lehrbuch der Chemie

nach den neuesten Ansichten der Wissenschaft von

Sir Henry E. Roscoe, L. L. D., F. R. S.,

Professor emerit. der Chemie an der Victoria-Universität, Manchester,

und **Alexander Classen,**

Dr. phil., Professor der Chemie an der Königl. Technischen Hochschule, Aachen.

Zehnte verm. Aufl. Mit 75 Holzt. u. einer farbigen Spectraltafel. 8. Pr. geh. 7 M. 50 Pf., geb. 8 M. 50 Pf.

Japanlackfarbe,

peinture brillante du Japon,
schützt Holz und Metalle gegen atmosphärische Einflüsse besser als Ölanstrich oder Lacküberzug. [113

Societät Molijn & Co., Rotterdam.

Ein **Chemiker** als **Teilhaber**
einer größeren **Holzdestillation** unter
sehr günstigen Bedingungen mit 15 bis
20000 Mark Einlage gesucht. Offert. sub
J. F. 8222 an Rudolf Mosse, Berlin S.W. erb. [164

Verlag von Leopold Voss in Hamburg,
Hohe Bleichen 34.

Soeben erschienen:

Grundzüge der Chemie.

Methodisch bearbeitet

von

Prof. Dr. Rudolf Arendt.

Mit einer systematischen Übersicht
der wichtigsten Mineralien und Gesteine und
180 Figuren im Text.

Fünfte, vermehrte und verbesserte Auflage.

1894.  2.40.

Chemisches Central-Blatt.

1894 Band II.

Nr. 18.

31. Oktober.

Allgemeine und physikalische Chemie.

J. M. Eder und E. Valenta, Über das Spektrum des Kaliums, Natriums und Kadmiums bei verschiedenen Temperaturen. Das Flammenspektrum des Natriums (ca. 1000°) enthält außer der Doppellinie *D* im ultravioletten Teil noch die sehr intensive Linie $\lambda = 3302,5$ u. die schwache Linie $\lambda = 2852,9$. Im Bogenspektrum des Natriums (ca. 3500°) sind alle Linien des Flammenspektrums als umgekehrte Hauptlinien vorhanden und außerdem neue Linienpaare, von denen die grünen Linien $\lambda = 5153$ und 5149 , sowie $\lambda = 4983$ und 4979 auffällig sind, während im ultravioletten Teil $\lambda = 3303$ und 3302 , sowie $\lambda = 2852$ und 2880 als Hauptlinien hervortreten. Im Funkenspektrum des Natriums (ca. 100 000°) sind alle Linien des Bogenspektrums enthalten und außerdem viele neue charakteristische Linien; das grüne Linienpaar λ 5688, 5682, welches fast so intensiv ist, wie das Linienpaar *D*, sowie die ultravioletten Linien λ 3302, 3303, 3093, 2493 treten besonders hervor. Ebenso zeigt sich beim Kalium, daß die Spektren bei steigender Temperatur linienreicher werden, und daß bei Temperaturerhöhung neue Hauptlinien auftreten. Die den niederen Temperaturen entsprechenden Linien bleiben auch bei höheren Temperaturen als Hauptlinien vorhanden. Beim Kadmium, dessen Spektrum vielfach als Normalspektrum zu Grunde gelegt wird, hat sich eine Verwirrung eingeschlichen, die darauf zurückzuführen ist, daß bei verschiedenen Temperaturen ein Wechsel der Intensität benachbarter Linien eintritt. Während bei Kalium und Natrium bei steigender Temperatur nur neue Linien hinzukommen, aber die Hauptlinien bei niederer Temperatur auch in der höheren Temperatur Hauptlinien bleiben, fehlen in dem Funkenspektrum des Kadmiums Hauptlinien des Bogenspektrums oder treten mit nur geringer Intensität auf, während bei anderen Linien bei Temperaturerhöhung eine umgekehrte Verschiebung erfolgt. Es wurde eine neue Numerierung der Kadmiumlinien von den Vff. eingeführt, die sich an die von MASCART anschließt. Auch der ultraviolette Teil des Kadmiumspektrums wurde untersucht. (Denkschr. d. math.-naturw. Kl. d. K. Ak. d. Wissensch. Wien 1894. Sep. v. Vff.) **BÖDLÄNDER.**

Raoul Pictet, Phosphoreszenz. Phosphoreszierende Substanzen, wie Schwefelcalcium, Schwefelbarium u. a., phosphoreszieren nach der Insolation nicht mehr, wenn man sie einer sehr starken Kälte von -100 bis -140° aussetzt. Zur Bildung von Phosphoreszenzlicht scheint also eine gewisse Bewegung der Teilchen der phosphoreszierenden Körper nötig zu sein. Unterdrückt man die kalorischen Oscillationen, so entstehen auch die leuchtenden Wellen nicht mehr, und die Phosphoreszenz verschwindet. (C. r. 119. 527—29. [24/9.].) **SACHSSE.**

Ulrich Dühring, Das Gesetz gasförmiger Mischungen. Ein Prioritätsanspruch. Der Vf. hat 1886 in dem gemeinsam mit E. DÜHRING herausgegebenen Werk: „Neue Grundgesetze etc.“, das Gesetz aufgestellt, daß das Volum eines Gasgemisches gleich der Summe der Teilvolumen der Bestandteile sei, wenn diese unter einem Drucke stehen, der dem Gesamtdruck des Gemisches, nicht dem Partialdrucke, gleich ist. Dieses Gesetz steht für Gase, die vom BOYLE'schen Gesetz abweichen, im Gegensatz

zu DALTON's Gesetz, u. seine Giltigkeit wird nur eingeschränkt durch die Wirkung der chemischen Anziehung der heterogenen Gasmoleküle auf einander oder der Disaggregation der gleichartigen Gasmoleküle. Die Verss. von NATTERER u. AMAGAT über das Volum von Luft bei Drucken bis zu 1354 Atmosphären dienten zur experimentellen Begründung des Gesetzes. WANKLYN erhob im Jahr 1892 den Anspruch, dieses Gesetz schon 1861 gemeinsam mit PLAYFAIR gefunden zu haben. Der Anspruch von WANKLYN ist aber unbegründet. Die Versuche, die PLAYFAIR und WANKLYN angestellt haben, sind in ganz anderer Absicht unternommen worden, u. nirgends ist in der älteren Publikation dieser Autoren eine Stelle zu finden, die darauf schliesen läßt, daß dieselben schon 1861 das Gesetz erkannt hätten. Namentlich fehlt in der Publikation von 1861 ein solcher Hinweis bei Beschreibung der Verss. über das Volum von Gemischen aus Wasserdampf und gasförmigem NH_3 , die WANKLYN 1892 zur Begründung des Gesetzes heranzieht. Die Priorität für das Gesetz kommt demnach dem Vf. zu. (Chem. News 70. 60—61. 3/8.) BODL.

J. W. Brühl, *Studien über Tautomerie*. (I. Abhandlung.) (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 2378—98. Heidelberg. 8/8. — C. 94. II. 643.) BODLÄNDER.

Adolfo Bartoli, *Elektrisches Leitungsvermögen der zusammengesetzten Äther*. In einer Reihe, die von demselben Alkoholradikal abstammt, aber verschiedene Säurereste der fetten Reihe enthält, fällt die Leitungsfähigkeit bei gewöhnlicher Temperatur und auch bei der Temperatur des K., je komplizierter das Mol. wird. Die Formiate haben z. B. ein größeres Leitungsvermögen, als die Valerate, und auch der Einfluß des Alkoholradikals macht sich in demselben Sinne geltend. Im allgemeinen steigt das Leitungsvermögen der zusammengesetzten Äther kontinuierlich mit der Temperatur. Der Zuwachs im Leitungsvermögen für einen Temperaturgrad ist stärker für die Äther mit komplexem Molekül, als für die mit einfacherem Molekül. Der Zuwachs ist z. B. sehr groß bei dem Amylvalerat, Amylbutyrat, Isobutylvalerat u. sehr klein bei dem Methylformiat, Methylacetat und Äthylformiat. Durch Zusatz von 1—20% irgend eines Alkohols zu dem zusammengesetzten Äther erhält die Leg. ein Leitungsvermögen, das mit dem Steigen der Temperatur abnimmt. Dagegen nimmt das Leitungsvermögen des Äthers mit der Temperatur ab, wenn man ein Phenol, Keton, Anilin, Paraldehyd zufügt. (Gaz. chim. ital. 24. II. 156—72. 31.8.) SACHSSE.

A. Bartoli und E. Stracciati, *Die Veränderungen in der spezifischen Wärme des Wassers zwischen 0° und 32°*. Vff. haben mit der größten Genauigkeit und mit den schärfsten Hilfsmitteln ihre Bestimmungen nach drei Methoden ausgeführt; 1. indem sie in das W. des Kalorimeters Metallkugeln fallen ließen, die auf 100° erwärmt waren, u. von denen man die spezifische Wärme zwischen 0° u. 100° kennt, 2. indem sie zu dem W. des Kalorimeters eine bestimmte Menge W. bei 0° oder bei 100° setzten; 3. indem sie zu dem W. des Kalorimeters, das eine höhere Temperatur als die Umgebung hatte, eine bestimmte Menge W. setzten, das dieselbe Temperatur hatte, wie die Umgebung. Die Resultate dieser Bestimmungen und die daraus gezogenen Mittelwerte werden in einer großen Tabelle mitgeteilt. (Gaz. chim. ital. 24. II. 145—52. 31/8.) SACHSSE.

A. Bartoli und E. Stracciati, *Die spezifische Wärme des Wassers unter konstantem Volum*. Zwischen 0° und 35° nimmt die spezifische Wärme des W. unter konstantem Volum regelmäsig ab, ohne Besonderheiten zu zeigen. (Gaz. chim. ital. 24. II. 152—55. 31/8.) SACHSSE.

E. Rimbach, *Das Verhältnis der Saccharimetergrade zu Kreisgraden für Natriumlicht*. Als Lichtquelle für die Kreisteilung diente Na-Licht, für die Saccharimeterteilung gewöhnliche Gas- und Petroleumbrenner und AUER'sches Gasglühlicht, dieses

mit und ohne Hinzufügung eines gesättigte K-Dichromatlag. enthaltenden Absorptionstrogenes. Der Quotient $\frac{K}{S}$, worin K die Kreisgrade für Na-Licht und S die Saccharimetergrade für das Mittel aus den Ablesungen für AUER'sches Glühlicht (durch Chromatlag. gereinigt) u. für gewöhnliches Gaslicht bedeutet, betrug 0,343 94. Die Saccharimeterablesungen mit gewöhnlichem Gaslichte und durch Chromatlösung gereinigtem Auerlicht wichen kaum von einander ab. Dieses Zusammenfallen hört jedoch auf, sobald man das Auerlicht nicht mehr durch Chromatlag. reinigt. In viel stärkerem Grade zeigen sich endlich Differenzen in den Angaben des Saccharimeters, also auch in den gesuchten Quotienten, wenn zu der Verschiedenheit der Lichtquelle eine vom Quarz abweichende Rotationsdispersion der untersuchten aktiven Körper hinzukommt. Für den Rohr- und Traubenzucker wird bei Bestimmungen, die nicht allzuweit gehende Ansprüche auf Genauigkeit erheben, der Mittelwert 1° VENTZKE (Gas- oder Auerlicht mit Chromat) = 0,344 Kreisgrade (Na-Licht) wohl in allen Fällen genügen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 2282—85. 24/9.) SACHSSE.

L. Bruner, *Über die Schmelzwärmen einiger organischen Verbindungen*. Die Bestimmung der Schmelzwärmen erfolgte durch Unters. der Wärmeabgaben bei Abkühlung von einem Punkt über dem F. auf einen Punkt unter dem F., von einem Punkt über dem F. auf einen anderen über dem F. und von einem Punkt unter dem F. auf einen anderen unter dem F. Es wurden so außer der Schmelzwärme die spezifischen Wärmen im festen und flüssigen Zustande bestimmt. Es betragen die Schmelzwärmen für:

Methyloxalat 42,6	Crotonsäure 25,3	Phenyllessigsäure 25,4	Bromalhydrat 16,9	Stearinsäure 47,6 (49,2)
Palmitinsäure 39,2 (49,5)	p-Dichlorbenzol 29,9	p-Dibrombenzol 20,6	m-Chlornitrobenzol 29,4	
p-Chlornitrobenzol 21,4	o-Nitrophenol 26,8	p-Kresol 26,3 (26,0)	Azoxybenzol 21,6	Azobenzol 27,9 (28,2)
p-Chloranilin 37,2	α-Naphtylamin 22,3 (26,3)	Benzophenon 23,7 (21,5)	Menthol 18,9.	

Die eingeklammerten Zahlen sind die aus kryoskopischen Versuchen nach der Formel von VAN'T HOFF berechneten. — Aus den vom Vf. u. anderen festgestellten Werten von Schmelzwärmen ergibt sich, daß Bromsubstitutionsprodukte eine geringere Schmelzwärme besitzen, als die entsprechenden Stammsubstanzen und Chlorsubstitutionsprodukte. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 2102—7. 24/9. Lemberg. 14/7.)

BODLÄNDER.

Felice Garelli, *Erstarrungspunkte isomorpher Mischungen*. Vf. hat die Temperatur der Erstarrungspunkte von Gemischen von Anthracen mit Phenanthren und Carbazol bestimmt. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5.] 3. II. 97—104. [5/8.*].) SACHSSE.

Anorganische Chemie.

G. Lunge und G. Porschnew, *Zur Kenntnis des Stickstofftrioxyds (Salpetrigsäureanhydrid)*. Die Frage nach der Existenz der salpetrigen Säure im Dampfzustande ist lange Jahre hindurch Gegenstand der Forschung gewesen, ohne daß eine definitive Entscheidung für oder wider hätte gefällt werden können. LUNGE war allerdings durch seine früheren Vers. zu der Ansicht gekommen, daß N₂O₃ im gasförmigen Zustande existiere, jedoch stellte sich später die Möglichkeit heraus,

dafs die Resultate vielleicht durch eine unvollständige Mischung der Gase (Luft und nitrose Dämpfe) bei den Verss. beeinflusst sein könnten, eine Vermutung, welche die Veranlassung zu der vorliegenden ausgezeichneten Arbeit wurde, deren Ergebnisse die endgültige Beantwortung der obigen Frage enthalten. Es ist ganz unmöglich, dem Gange der experimentellen Unters., welchen die Vff. eingeschlagen haben, kurz referierend zu folgen, weil gerade das Detail der äufserst subtilen Versuche, dessen Darst. einen breiten Raum beansprucht, die Beschreibung des Versuchsbedingungen sowie der benutzten Apparate, das vorwiegend Charakteristische und Originelle der Abhandlung bildet. Referent beschränkt sich daher auf die Wiedergabe der Resultate:

1. NO_2 und NO verbinden sich gar nicht oder nur in einem sehr geringen Mafse zwischen den Temperaturen $+27,3^\circ$ und 100°C .

2. NO und Peroxyd (N_2O_4) verbinden sich bei -21°C . so gut wie quantitativ ($98,3\%$) zu einem chemischen Individuum, dem Salpetrigsäureanhydrid. Dasselbe ist beständig unter der erwähnten Temperatur bei gewöhnlichem Druck, die Zers. fängt dagegen schon im flüssigen Zustande über der Temperatur von -21°C . an.

3. Prodd. der Einw. von Sauerstoff auf überschüssiges NO -Gas (wobei sich gasförmiges N_2O_4 bilden sollte) verhalten sich gegen Schwefelsäure identisch mit einem Gemisch von NO und Peroxyd.

4. Dämpfe des flüssigen N_2O_4 sind der Einw. von überschüssigem Sauerstoff gegenüber nicht stabil, sie verwandeln sich vielmehr vollständig zu Peroxyd.

5. Der Dampf vom flüssigen N_2O_4 nimmt dasselbe Volum ein, wie das Gemisch von NO und Peroxyd, aus dem es entstanden.

In der Kürze die Ergebnisse zusammenfassend, würde man zu folgendem Satze kommen: Das Salpetrigsäureanhydrid bildet sich leicht unter -21° (bei gewöhnlichem Druck) aus Peroxyd und Stickoxyd und stellt eine rein indigoblaue Fl. vor. Es ist beständig bei obiger Temperatur, bei Erhöhung derselben beginnt auch unter Druck der Zerfall, der beim Übergang in Dampfform vollständig oder nahezu beendet ist. Die Eigenschaften des dabei resultierenden Komponentengemisches sind in bezug auf eine dritte Substanz mit denjenigen, die dampfförmiges N_2O_4 besitzen würde, vollkommen identisch.

In einer Vorbemerkung zu der von PORSCHEW experimentell durchgeführten Arbeit erörtert LUNGE den Einfluß dieser Ergebnisse auf seine Theorie des Bleikammerprozesses. Derselbe erstreckt sich nur auf Nebenpunkte. Die Behauptung, dafs in einer normalen Kammer das Gemisch von Stickstoffoxyden an keiner Stelle des Systems mehr Sauerstoff enthält, als der Formel N_2O_4 entspricht, also keine freie Untersalpetersäure, bleibt in dem Sinne bestehen, dafs stets nur so viel Stickstoffperoxyd vorhanden ist, um mit NO zusammen die Rkk. der salpetrigen Säure auf W. , Schwefelsäure und schweflige Säure zu ergeben, dafs also die Rkk. von NO , nicht für sich auftreten. In diesem Sinne sind auch die von LUNGE für den Vorgang in der Bleikammer aufgestellten Gleichungen zu modifizieren. (Z. anorg. Ch. 7. 209—49. 26/9. 20/7.) MEYER.

J. W. Retgers, Über eine einfache Darstellungsweise des Phosphorwasserstoffes. Phosphor und Wasserstoff vereinigen sich nach der zuerst von FOURCROY und VAUQUELIN ausgesprochenen Ansicht nicht direkt miteinander. Dieses negative Resultat ist aber nur eine Folge der niedrigen Schmelztemperatur des gelben Phosphors (44°). Bringt man roten Phosphor in eine Glasröhre und leitet unter Erhitzen einen Strom trockenen Wasserstoffes darüber, so entwickelt sich neben gasförmigem selbstentzündlicher flüssiger Phosphorwasserstoff. Auch der feste Phosphorwasserstoff zeigt sich als gelber Beschlag. Hört man mit dem Erhitzen des Phosphors auf, so bildet sich kein Phosphorwasserstoff mehr. (Z. anorg. Ch. 7. 265—66. 26/9. [25.8].) MEYER.

G. Giorgis, *Saures Thalliumcarbonat*. Vf. hat ein saures Carbonat, HTlCO_3 , dargestellt, das sich leicht in TlHCO_3 ($\text{Tl}_2\text{O} \cdot 2\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) umwandelt. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5.] 3. II. 104—9. [5/8.*].) SACHSSE.

Charles O. Curtman, *Über die Hydrate von Calciumbromid und Jodid*. Beim Entwässern von wasserhaltigem CuBr_2 und CuJ_2 scheint die Wasserabgabe sich zu verlangsamen, wenn die Zus. der Masse den Hydraten $\text{CaBr}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ u. $2\text{CaBr}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, resp. dem Hydrat $\text{CaJ}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ entspricht. Krystalle aus wss. Lsgg., denen Mutterlauge anhing, haben vielleicht die Formeln $\text{CaBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ u. $\text{CaJ}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. (J. Amer. Chem. Soc. 16. 621—24. September.) BODLÄNDER.

L. M. Dennis und **W. H. Magee**, *Beiträge zur Chemie des Cers*. Als Ausgangsmaterial für die Gewinnung der Cernerde diente Allanit aus Amelia County, Virginia. Die seltenen Erden wurden mit konz. Salzsäure extrahiert, die Lsg. mit H_2S behandelt und dann die Oxalate gefällt, mit HCl gereinigt und gegläht. Ausbeute 21% des angewandten Mineralen. Die Oxyde wurden in konz. Salpetersäure gelöst. Zur Trennung der Cernerde von den anderen Erden (Didym, Lanthan) wurde einestheils die Methode von MOSANDER-JOLIN benutzt, welche darauf beruht, daß beim Durchleiten von Chlor durch die suspendierten Hydroxyde der Erden Cerhydroxyd unl. bleibt, während sich die anderen Erden als Chloride lösen, andererseits wurde die Methode von DEBRAY durch eine glückliche Modifikation vervollkommen. Dieser Forscher empfiehlt, die Erdnitrate bei einer zwischen 300 und 350° liegenden Temperatur mit Kaliumnitrat zu schmelzen, wodurch Cernitrat unter Bildung des wasserunlöslichen Oxydes zersetzt wird, während die übrigen Nitrate unzers. bleiben. Bei der angewandten Temperatur zersetzt sich aber, wie Vf. fanden, stets auch etwas Didymnitrat; es galt also, den Schmelzpunkt des Nitratgemisches zu erniedrigen, um didymfreie Cernerde zu erhalten, was durch Anwendung eines molekularen Gemenges von Kalium- und Natriumnitrat (F. 230°) vollkommen erreicht wurde. Die Temperatur soll dabei nicht über 320° steigen. Das nach jedesmaligem Schmelzen erhaltene Ceroxyd ist frei von anderen Erden. Nach viermaliger Wiederholung der Operation lassen sich so aus einem Gemenge von reinem Cer- u. Didymoxalat über 63% des angewandten Cers didymfrei erhalten.

Von den zum qualitativen Nachweis geringer Mengen Cer vorgeschlagenen Rkk. hat sich die von LECOQ DE BOISBAUDRAN vorgeschlagene (Ammoniak und Wasserstoffsuperoxyd) als die schärfste erwiesen.

Cerchlorür. Zur Darst. von reinen Cersalzen wurde das auf obige Weise erhaltene Ceroxyd durch Kochen und monatelanges Stehenlassen des aus dem Sulfat dargestellten Oxalates mit einer konz. Lösung von Ammoniumoxalat, sowie durch Behandlung mit stickstoffwasserstoffsäurem Kalium (94. I. 720) von Thorerde befreit und aus der so gewonnenen absolut reinen Cerlösung das Hydroxyd mit NH_3 gefällt. Bei Vers. zur Gewinnung eines Certetrachlorides, dessen Existenz man bei der Stellung des Elementes im periodischen System erwarten sollte, durch Einleiten von Chlor in eine gekühlte konz. Cerchlorürlsg. schied sich eine weiße, krystallinische Masse aus, welche der Analyse nach nur eine fein krystallinische Form von Cerchlorür war. Dasselbe hat die Zus. $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ und wird auch durch Einleiten von HCl -Gas in Cerchlorürlsg. erhalten (krystallographische Messung). Dieses Chlorid ist verschieden von der von JOLIN und LANGE durch Lösen von Cerhydroxyd erhaltenen Verb., für welche gewöhnlich die Formel $2\text{CeCl}_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ angegeben wird.

Cerhydroxyde. Verschiedene Autoren haben einen eigentümlichen Farbenwechsel der Hydroxyde des Cers konstatiert. Vf. beobachteten, daß ein Gemenge von Cerhydroxydul und den Hydroxyden von La und Di fast weiß ist, während Didymhydroxyd für sich rötlich aussieht. Cerhydroxydul, frisch gefällt, ist weiß, wird aber, der Luft und anderen Oxydationsmitteln ausgesetzt, zunächst purpurrot und

dann gelb. Das weiße wie das purpurrote Hydroxyd ergeben beim Glühen ein olivgrünes Oxyd (Cerioxid^f); das gelbe Hydroxyd liefert ein gelbes Ceroxyd, welches beim Glühen im Wasserstoffstrome ebenfalls olivgrün wird, ohne jedoch beträchtlich an Gewicht abzunehmen. Der durch Ammoniak und Wasserstoffsuperoxyd in Cersalzlösungen entstehende orangefarbene Nd., welcher nach CLEVE das einem unbekannten CeO , entsprechende Hydroxyd, $\text{Ce}(\text{OH})_2$, ist, ergibt ein rötliches Oxyd, welches etwas schwerer ist, als für CeO , berechnet. Aus der Lsg. des purpurroten Hydroxydes in Schwefelsäure scheidet sich ein Sulfat aus, dessen Zusammensetzung zwischen Cero- und Cerisulfat liegt. (J. Amer. Chem. Soc. 16. 649—65; Z. anorg. Ch. 7. 250—64. 26/9. [7/7.] Cornell. Univ. Ithaca. N. Y.) MEYER.

Edgar F. Smith u. Henry C. Burr, *Ein Versuch zur Darstellung von Molybdänhexachlorid*. Während Wolframhexachlorid durch Einw. von Phosphorpentachlorid auf das Wolframtrioxyd entsteht, bilden sich bei gleicher Behandlung des Molybdäntrioxyds nur die Verbb. des Molybdänpentachlorids, $\text{MoCl}_5 \cdot \text{POCl}_3$ u. $\text{MoCl}_5 \cdot \text{PCl}_5$. Die Vff. glaubten, daß die Bildung des Molybdänhexachlorids leichter vor sich gehen würde, wenn als Ausgangsprod. eine chlorhaltige Molybdänverb., das Molybdänylchlorid, MoO_2Cl_2 , gewählt würde. Allein auch dieses giebt bei Erhitzung mit Phosphorpentachlorid nur das Molybdänpentachlorid, und bei Erwärmung mit Siliciumtetrachlorid ein Gemisch von Molybdäntetra- und -pentachlorid. Beim Erwärmen von Molybdän in einem Chlorstrom entsteht nur das Pentachlorid. Dagegen wirkt Molybdän auf eine wss. Lsg. von Ferrichlorid so reduzierend, als wenn ein Atom Molybdän sechs Atome Chlor dem Eisen entzöge, und es ist möglich, daß das vielleicht bei niederer Temperatur beständige Molybdänhexachlorid sich in der Lsg. befindet. (J. Amer. Chem. Soc. 16. 577—78. Sept. Univ. of Pennsylvania.) BODL.

Organische Chemie.

A. Desgrez, *Beitrag zum Studium der ungesättigten Kohlenwasserstoffe. Hydratation der Acetylenkohlenwasserstoffe* (vgl. C. 94. II. 671 u. 1075). Reines Acetylen, aus Bariumcarbid durch Zers. mit W. hergestellt, von reiner Kohle absorbiert u. im Rohr mit W. auf 325° erhitzt, liefert eine Fl., welche Aldehydreaktionen zeigt. Bei Verwendung von Acetylendicarbonsäure, welche in CO , und Acetylen bei hoher Temperatur zerfällt, entsteht *Paraldehyd*. Tetrolsäure, F. 76°, zers. sich bei 210° in CO , und Allylen (Methylacetylen), $\text{H}_3\text{C}:\text{C}:\text{CH}$. Erhitzt man Tetrolsäure in Stahlbomben mit W. auf 325—330°, so entsteht *Aceton*; Propionaldehyd wurde nicht beobachtet. Önanthylidenchlorid aus Önanthol wird durch Erhitzen mit Alkalien auf 200—270° in Önanthyliden (Heptin I), $\text{C}_8\text{H}_{11}:\text{C}:\text{CH}$, K_{750} . 101—102° verwandelt. Önanthyliden mit W. auf 325° erhitzt, liefert *Heptanon-2*. K. 149—151°, D_4^{20} 0,8419. Capryliden (Octin I), $\text{C}_8\text{H}_{15}:\text{C}:\text{CH}$, mit W. auf 320—330° erhitzt, liefert *Methylheptylketon* (*Octanon-2*), K. 170—171°. Phenylacetylen, $\text{C}_6\text{H}_5:\text{C}:\text{CH}$, aus Styrolenbromid und alkohol. KOH bei 130—140° gewonnen, liefert mit W. bei 325° *Acetophenon*, der isomere Phenylacetaldehyd wird dabei nicht gebildet. Alle bisher besprochenen KW-stoffe, welche sich von dem Typus $\text{R}:\text{C}:\text{CH}$ ableiten, liefern demnach nur je ein Prod. bei der Behandlung mit W., u. alle liefern mit Ausnahme des ersten Gliedes der Reihe Ketone. — Methylbutylacetylen (Heptin-2) $\text{CH}_3:\text{C}:\text{C}:\text{C}_4\text{H}_9$, K. 112—113°, durch 34-stündiges Erhitzen mit alkoh. KOH in Autoklaven auf 150° dargestellt, liefert mit W. bei 325° zu gleichen Teilen *Heptanon-2*, $\text{H}_3\text{C}:\text{CO}:\text{C}_4\text{H}_9$, K. 151—152°, und *Äthylbutylketon* (*Heptanon-3*), $\text{H}_3\text{C}_2:\text{CO}:\text{C}_4\text{H}_9$, K. 146—147°, welches sich nicht mit Natriumdisulfid verbindet. Methylamylacetylen (Octin-2) (Capryliden), $\text{C}_6\text{H}_{11}:\text{C}:\text{C}:\text{CH}_3$, K_{750} . 131—132°, aus Caprylenbromid dargestellt, liefert bei der Behandlung mit W. bei 320—360° *Methylamylketon* (*Octanon-2*), K. 170—171°, und *Äthylbutylketon* (*Octanon-3*), K. 166

bis 168° zu gleichen Teilen. Die ungesättigten KW-stoffe, welche dem Typus R.C: C.R' entsprechen, liefern also bei der Behandlung mit W. beide theoretisch möglichen Additionsprodd., das sind Ketone. — Tolan (Phenylacetylen) liefert bei der analogen Behandlung mit Wasser das einzig theoretisch mögliche Desoxybenzofin. — Durch besondere Verss. überzeugt sich Vf., daß die Addition von W. nicht etwa durch Spuren von HCl, welche den KW-stoffen von der Darst. her beigelegt sein konnten, veranlaßt wird. Auch die Bestandteile des Glases können die Addition nicht veranlassen, da die Rk. auch in Metallautoklaven vor sich geht. Bei Temperaturen, bei welchen die KW-stoffe für sich zersetzt werden, bleiben dieselben in Ggw. fremder Substanzen, W., Essigsäure, erhalten. (Ann. Chim. Phys. [7.] 3. 209 bis 246. [Oktober.])

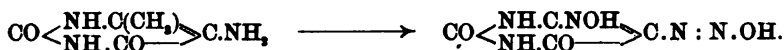
FROMM.

K. T. P. Mac Elroy, *Kontraktion wässeriger Lösungen von Aceton*. Es wurden gewogene Mengen reinen Acetons und Wassers vermischt, deren D²⁰. u. D²⁵. wurde festgestellt und daraus, sowie aus D. des reinen Acetons und Wassers wurde die Kontraktion in Prozenten des Volums berechnet, welches einträte, wenn keine Kontraktion stattfände.

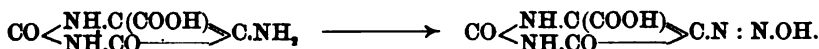
Gewichts- prozente Aceton	D ²⁰ .	D ²⁵ .	Kontraktion	
			bei 20°	bei 25°
95,01	0,80717	0,80174	0,861	0,880
90,09	0,82172	0,81626	1,600	1,603
87,88	0,82784	0,82278	1,873	1,918
80,04	0,84972	0,84443	2,784	2,779
75,02	0,86342	0,85796	3,279	3,241
70,04	0,87495	0,87051	3,503	3,561
60,06	0,89920	0,89469	4,002	4,006
50,10	0,92078	0,91656	4,089	4,093
40,03	0,94057	0,93695	3,880	3,889
30,83	0,95606	0,95286	3,334	3,334
19,67	0,97270	0,97024	2,374	2,374
10,01	0,98507	0,98337	1,236	1,255

(J. Amer. Chem. Soc. 16. 618—20. Sept. U. S. Dept. of Agriculture.) BODL.

Angelo Angeli, *Einwirkung der salpetrigen Säure auf Aminouracil u. Aminoacetone*. Nach BEHREND entsteht aus Aminomethyluracil durch Einw. von salpetriger Säure eine Diazoverb.:



Vf. hat die Vermutung ausgesprochen, daß diese Rk. wahrscheinlich durch die Ggw. der Atomgruppe CO.C.NH₂ bedingt werde, die in dem Aminouracil enthalten ist. Auch die Aminouracilcarbonsäure verhält sich in analoger Weise u. giebt mit salpetriger Säure die entsprechende Diazoverb.:



Diese Säure verliert unter geeigneten Bedingungen 1 Mol. CO₂ und giebt Diazouracil, CO $\begin{array}{c} \text{NH.CH} \\ \text{NH.CO} \end{array}$ C.N : N.OH.

Es war also vorauszusehen, daß auch das Aminouracil selbst durch die gewöhnliche Behandlung in die entsprechende Diazoverb. übergeführt werden würde, die dann identisch wäre mit der Verb., die durch Verlust von CO₂ aus der Diazouracil-

carbonsäure entsteht. Der Vers. bestätigte diese Voraussetzung, und das erhaltene Diazouracil hatte alle Eigenschaften des Diazouracils von BEHREND und ERNERT aus Aminouracilcarbonsäure.

In ähnlicher Weise hat Vf. ein anderes Ketoamin der Einw. von salpetriger Säure unterworfen, nämlich das Aminoaceton, $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}_2$, das durch Reduktion des Isonitrosoacetons, $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CH}:\text{NOH}$, dargestellt wurde. Der Vers. konnte allerdings wegen der geringen Mengen, die zur Verfügung standen, nicht ganz durchgeführt werden. Aller Wahrscheinlichkeit nach wurde auch in diesem Falle eine

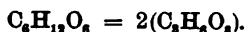
Diazoverb. erhalten, die nichts anderes als *Diazoacetylmethan*, $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CH} < \begin{smallmatrix} \text{N} \\ \vdots \\ \text{N} \end{smallmatrix}$, sein

konnte. Aus dem Diaminoaceton, $\text{NH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}_2$, konnte eine Diazoverb. nicht erhalten werden. Es liefs sich das voraussehen. In dem Diaminoaceton stehen zwei Amidgruppen symmetrisch zu der CO-Gruppe. Die positive Wirkung der einen kompensiert den negativen Charakter der CO-Gruppe, und folglich verhält sich diese Substanz gegen salpetrige Säure wie die Amine mit positivem oder indifferentem Reste. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5.] 3. II. 72—76. [15/7.]) SACHSSE.

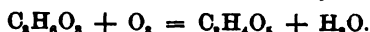
R. Radenhausen, *Weiteres über die Verbindungen von Zuckerarten mit primären Hydrazinen. Amidoguanidin u. Arabinose*. Im Anschluß an die Arbeit von WOLFF (94. I. 998) wurde *Amidoguanidin* in alkoh. Lsg. mit *Arabinose* kondensiert. Ersteres tritt mit der Aldehydgruppe unter Wasseraustritt in Rk. Das entstehende Produkt bildet kleine, weisse Nadeln, F. 125° (unkorr.), ist in W. ll., in A. wl. u. in Ä. unl.

Versuchte man, *Hydraxinhydrat* auf *Arabinose* einwirken zu lassen, so trat eine tiefergreifende Zers. des Zuckers ein, und es konnten krystallisierende Prodd. nicht isoliert werden. Dagegen wurde aus *Nitrobenzoylhydraxin* und *Arabinose* in alkoh. Lsg. das entsprechende Kondensationsprod. in schneeweissen Tafeln, F. 178°, leicht erhalten. Dasselbe ist in k. W. unl., löst sich aber beim Erhitzen unter Spaltung in seine Komponenten auf. Dieses Verhalten ist auffällig, weil alle bisher bekannten Verbb. von Hydrazinen mit Aldehyden beim Erhitzen mit Wasser beständig sind. Vielleicht lassen sich mit Hilfe dieser Rk. die Zuckerarten von einander trennen. (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. 1894. 768—70. Lab. des Ver. f. d. Rüb.-Ind. d. deutschen Reiches.) MEYER.

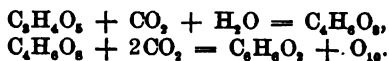
Allein und F. Gaud, *Über gewisse Zersetzungsprodukte der Glucose*. Ein Teil der Glucose übt bei der Bestimmung mit alkal. Kupferlag. seine reduzierende Kraft nicht aus und geht so für die Bestimmung verloren. Vf. vermuten, daß dieser Teil durch das Alkali zerstört wird, und suchen in den von Zuckerbestimmungen herührenden Fll. die Zersetzungsprodd. In der That zeigt sich, daß das Gewicht der bei der Bestimmung verloren gegangenen Glucose dem Gewicht der Hauptzersetzungsprodd. entspricht. Es werden aufgefunden *Milchsäure*, *Oxyphenylsäure*, *Dioxyphenylpropionsäure*, *Zuckersäure* und *Tartronsäure*. Vf. erklären die Entstehung dieser Produkte durch folgenden Gedankengang. Glucose zerfällt in Milchsäure:



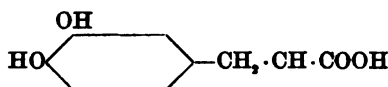
Ein Molekül Milchsäure wird zur Tartronsäure oxydiert:



Die Tartronsäure vereinigt sich mit CO_2 , welche aus dem völlig oxydierten Zucker stammt, zu Dioxyweinsäure, letztere abermals mit CO_2 zu *Brenzkatechin*:



Die Dioxyphenylpropionsäure wird endlich als eine ätherartige Verb. zwischen Milchsäure und Brenzkatechin von der Konstitution:



aufgefasst. (J. pr. Chem. 30. 300—305. 1/10. Marseille. École de Pharmacie.) FROMM.

Harry Ingle, *Über p-Diacetylbenzol*. Nach A. v. BAYER (92. I. 700) entsteht bei der Einw. von Terephtalylchlorid auf Natriummalonsäureester ein Körper, welcher beim Verseifen mit verd. Schwefelsäure ein Diketon, das p-Diacetylbenzol liefert. Letzteres mußte zu dem p-Divinylbenzol führen. Die in dieser Richtung vom Vf. durchgeführte Unters. führte zu folgenden Körpern: 1. *Terephtalylidimalonsäureester*, $\text{C}_6\text{H}_4[\text{COCH}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)]_2$ (F. 110°, seidglänzende Nadeln aus A., mit FeCl_3 kirschrot), aus Dinatriummalonsäureester und Terephtalylchlorid. — 2. *p-Diacetylbenzol*, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COCH}_3)_2$ (F. 114°, sechseckige Prismen aus A.), neben Acetylbenzoesäure (F. 205°; statt nach MEYER und AHRENS F. 200°) und Terephtalsäure bei der Spaltung des Terephtalylidimalonsäureesters durch Kochen mit verd. H_2SO_4 unter Alkoholzusatz erhalten, liefert ein Hydrazone (F. 182°, goldgelbe Nadelchen), ein Dioxim (F. 240° unter Zers.; weisse Nadelchen) und eine krystallisierende Natriumdisulfitverb. — 3. *p-Di- α -oxäthylbenzol*, $\text{C}_6\text{H}_4[\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3]_2$ (dickflüssiges Öl, anfangs süß, dann bitter; l. in W., A.), aus dem Diacetylbenzol) wss. Lsg. mittels Natriumamalgam im CO_2 -Strome. — 4. *p- α -Bromäthyl- α -oxäthylbenzol*, $\text{C}_6\text{H}_4[\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3](\text{CHBrCH}_3)$ (F. 136°, weisse Nadelchen aus Ä.), aus dem Alkohol (3.) mittels bei 15° gesättigter wss. HBr. — 5. *p-Di- α -bromäthylbenzol*, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CHBrCH}_3)_2$ (F. 112°, Krystalle aus Ä.), aus dem Alkohol (3.) mittels bei 0° gesättigtem Eg.-HBr in der Kälte. — 6. *p-Divinylbenzol* (K. ca. 180° von petroleumähnlichem Geruch, verharzt bei der Dest.), aus dem Dibromid (5.) durch Dest. mit Chinolin bei 10 mm Druck, giebt das Tetrabromid, $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{Br}_4$ (F. 156,5°; aus Ä.) u. mit Eg.-HBr das Dihydrobromid, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Br}_2$ (F. 110—112°), welches mit obigem Körper (5.) identisch ist. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 2526—29. 24/9. [14/8.] München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wiss.) WACHTER.

P. Jannasch und M. Weiler, *Über die Einwirkung von Natrium auf Monobrommesitylen*. (Erste Mitteilung.) Bei der Darst. von Isodurool aus Brommesitylen, Jodmethyl und Natrium in Benzollsg. erhielten Vf. durch fraktionierte Destillation (Fraktionen von 100—275° bei 13 mm) zunächst wesentlich Isodurool, dann dickflüssigere, schwach gelbliche Destillate mit prachtvoll blauer Fluoreszenz u. schliesslich zähflüssige Destillate mit schön grüner Fluoreszenz. Die öligen, niedriger sd. Prodd. wurden nun bei gewöhnlichem Druck fraktioniert, was bis zu 342°, wo die Zers. begann, gelang. Die Fraktionen 307—318° und 318—321° schieden bei 5—10° und besonders im Vakuum schöne Krystalle ab, welche sich als *Dimesityl*, $\text{C}_{18}\text{H}_{12}$ (F. 78,5°; K. 316,5°, korr. 330°, durchsichtige, glänzende Blätter von schwach bläulicher Fluoreszenz, resp. klare Tafeln aus h. A.; prachtvolle kompakte Krystalle aus Benzol) erwiesen. Größere Mengen des KW-stoffes wurden durch Behandlung von Monobrommesitylen (K. 226—227,5°, korr.) mit Natrium teils in Benzol-, teils in Ä.-Lsg. dargestellt.

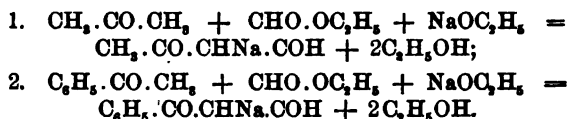
Neben der festen Verb. resultierte in viel größerer Menge ein flüssiger KW-stoff, $\text{C}_{18}\text{H}_{12}$ (K. 312—320°, korr., Öl von bläulicher Fluoreszenz; leichter als W.).

a. Derivate des krystallisierenden KW-stoffes: 1. Tetranitrodimesitylene von den FF. 160° (große Prismen), resp. 206° (konzentrisch gruppierte Nadeln aus Aceton-Wasser), erhalten mittels rauch. Salpetersäure (ca. 80 ccm) und Lsg. der Krystalle (0,4 g) in wenig Eg. — 2. Tetrabromdimesityl (F. 170—171°, sägeförmige, kompakte Prismen aus sd. A.), mittels Br-Überschuß in Eg.-Lsg. bei Ggw. von etwas Jod. — 3. Hexabromdimesityl (F. 280°, dimorph, nämlich labile, haarfeine, seidenglänzende Nadeln, u. stabile, derbe, monokline Prismen, resp. Tafeln aus Bzl.), erhalten mittels Bromüberschuß und etwas W.

b. Derivate des flüssigen KW-stoffes: 1. Tetranitrodimesityl (F. 233°, fettglänzende Blätter aus wss. Aceton), neben einem ölförmigen Körper durch Versetzen der Eg.-Lösung mit rauch. HNO_3 erhalten. — Gemisch von Bromderivaten mittels Bromüberschufs. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 2521—26. 24/9. [14/8.] Heidelberg. Univ.-Laboratorium.) WACHTER.

O. Manasse, *Über eine Synthese aromatischer Oxyalkohole*. Vorläufige Mitteilung. Durch Kondensation von Phenolen mit Formaldehyd in Ggw. von anorganischen Basen, namentlich von Alkalien, hat der Vf. eine große Anzahl aromatischer Oxyalkohole dargestellt. Die Bildung derselben erfolgt entweder so, daß der Formaldehyd in alkal. Lsg. als Methylenglykol reagiert und an der o- oder p-Stellung des Phenolmoleküls in dasselbe unter Abgabe von W. eintritt, oder es findet eine aldolartige Anlagerung in der Weise statt, daß der Formaldehyd mit einem Wasserstoffatom des Phenols die Alkoholgruppe bildet. Es wurden bisher dargestellt aus Phenol p-Oxybenzylalkohol, F. 111—112°, u. Saligenin, F. 82°, aus Guajakol Vanillinalkohol, F. 115°, welches mit einem Mol. Formaldehyd eine Molekülverb. bildet, aus p-Kresol Homosaligenin, F. 105°, aus m-Kresol zwei Alkohole vom F. 117—118° u. F. 105°, aus Thymol ein Alkohol $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_2$, F. 120—121°, wahrscheinlich p-Thymotinalkohol und aus o-Oxychinolin ein mit einem Mol. Formaldehyd krystallisierender Alkohol $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_2\text{N} + \text{CH}_2\text{O}$, F. 141—142°. β -Naphtol ergab bisher bei Kondensation mit Formaldehyd nur *Dioxydinaphtylmethan*, $\text{CH}(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{OH})_2$, F. 200°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 2409—13. München. Lab. d. Akad. d. Wiss. 10/8.) BODL.

L. Claisen, *Untersuchungen über die Oxymethylenverbindungen*. Vf. zeigte gemeinschaftlich mit L. FISCHER u. N. STYLOS (87. 1024. 1027; 88. 744), daß Ameisenäther sich mit Aceton und Acetophenon bei Ggw. von Natrium oder Natriumäthylat leicht zu Körpern von der Zus. von Natriumsalzen des Formylacetons und des Formylacetophenons verbindet:



Aus diesen Natriumverb. sind zum Teil schön krystallisierende Derivate gewinnbar, während die Formylketone selbst leicht veränderlich sind.

In derselben Weise verbinden sich Ketone der Formel $\text{R}-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{R}$ (Diäthylketon etc.) mit Ameisenäther (90. I. 262) zu Formylketonen $\text{R}-\text{CO}-\text{CH}(\text{R})-\text{COH}$, welche auch im freien Zustande beständig und unzersetzt destillierbar sind. Auf die in Ketonen enthaltene Gruppierung $-\text{CO}-\text{CHR}_2$ wirkt dagegen Ameisenäther nicht ein, und ist das Wasserstoffatom der mit Carbonyl verbundenen Methin-Gruppe weder durch Formyl, noch überhaupt durch Säureradikale ersetzbar.

Entsprechende Erfahrungen wurden von PIATTI und von W. WISLIGENUS bei den Kondensationen der Säureäther unter einander gemacht und zeigte sich, daß auch in den Säureäthern von der Formel $\text{R}_2\text{CH}-\text{COOC}_2\text{H}_5$ das Wasserstoffatom der Methin-Gruppe nicht durch Säureradikale ersetzbar ist.

Der Unterschied, den die Gruppierungen $-\text{CO}-\text{CH}_2-$ und $-\text{CO}-\text{CH}_2\text{R}$ in den Ketonen im Gegensatz zu $-\text{CO}-\text{CHR}_2$ u. $-\text{CO}-\text{CR}_2$ zeigen, kann dienen, um in einem Keton eine der beiden ersteren Gruppen nachzuweisen. Wenige Tropfen des Ketons, in 2—3 ccm Ä. gelöst, bringt man mit Ameisenäther und Natriumschnitzeln zusammen, läßt stehen ($\frac{1}{2}$ —1 Stunde; öfters Schütteln), erwärmt dann gelinde, zerstört Na durch etwas A., säuert mit Eg. an, giebt W. zu, trennt die äth. Schicht von der wss., verdünnt die erstere mit A. und prüft auf Formylketon mittels Eisenchlorid (dunkelgelbrot, blutrot oder violettrot, seltener blauviolett). Diese für For-

mylketone charakteristische Rotfärbung trat ein bei: Aceton, Methylpropylketon, Methylhexylketon, Pinakolin, Diäthylacetone (unsymmetrisches), Diäthylketon, Lävulinsäureäther, Mesityloxyd, Acetophenon, Phenylpropylketon, Dibenzylketon und Benzalacetone.

Keine rote, sondern eine schwach bräunlichgelbe Färbung gaben dagegen Phenylisopropylketon, Benzophenon, Phoron und Dibenzalacetone. Es werden sich durch diese Probe auch wohl die Äther der primären Säuren $R-CH_2-CO_2H$ von den der sekundären und tertiären (R_2CH-CO_2H und R_3C-CO_2H) unterscheiden lassen.

Die Unters. des Formylcamphers (Vf., BISHOP und SINCLAIR) ergab als Konstitution dieses Formylketons die Formel $C_8H_{14} < \begin{smallmatrix} C \\ CO \end{smallmatrix} CH.OH$. Auch die Unters.

anderer Formylketone (Formylacetone etc.) führte zu dem Resultate, daß die ganze Klasse der formylierten Ketone und der formylierten Säureäther (v. PECHMANN 92. I. 737) in entsprechender Weise zusammengesetzt ist. Die in ihnen enthaltene Gruppe $-CH.OH$ steht zu der früher in ihnen angenommenen Gruppe $-COH$ in derselben Beziehung, wie die zweiwertige Oximidogruppe $HO-N=$ zum einwertigen Nitrosoresort $-N=O$. Vf. ändert daher den nicht mehr zutreffenden Namen „Formylverbindungen“ in *Oxymethylenverbindungen* um.

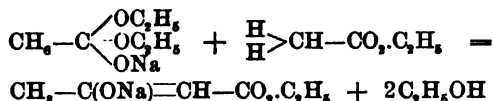
Die Existenz der Oxymethylenverb. durchbricht die Allgemeingiltigkeit der ERLIENMEYER'schen Regel der Umlagerung der Gruppierung $>C=CH.OH$ in die Aldehydform $-CH-COH$.

Das Verhalten der Oxymethylenverb. widerlegt definitiv die Acetessigätherformel von GEUTHER und NEF $CH_3-C(OH)=CH-CO_2C_2H_5$. Dieselben enthalten die im Acetessigäther und dessen Monoalkylderivaten von NEF vorausgesetzten Gruppen:

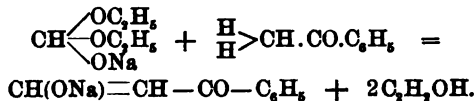


weichen aber in ihrem Verhalten vollständig von jenen ab.

Die Konstitution des Natracetessigäthers ist nicht bekannt. Führt man seine Bildung auf das Schema:

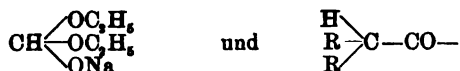


zurück, so bleibt es zweifelhaft, ob nicht nachträglich eine Umlagerung in $CH_3-CO-CHNa-CO_2C_2H_5$ stattfindet. Die Alkalisalze der Oxymethylenverb. enthalten aber das Metall an Sauerstoff gebunden, und erfolgt ihre Bildung z. B. nach dem Schema:



Es wird hierdurch die vom Vf. früher entwickelte Ansicht über den Mechanismus der Acetessigätherbildung und ähnlicher Säureätherkondensationen bestätigt.

Man versteht auch, warum Ameisenäther auf die Gruppierung $-CO-CHR_2$ trotz des einen noch vorhandenen austauschbaren Wasserstoffatoms nicht einwirkt, weil zwischen:



der durch die Theorie geforderte Austritt von zwei Molekülen Alkohol nicht mehr möglich ist. (LIEBIG's Ann. 281. 306-13. 12/9. Aachen. Organ. Lab. d. techn. Hochschule, begonnen in München. Univ.-Lab.)

WACHTER.

A. Hantzsch und H. Freese, *Schwefelhaltige Begleiter der Anilinderivate und deren Farbenreaktionen*. Wie die Indopheninprobe nach V. MEYER auf den schwefelhaltigen Begleiter des Teerbenzols zurückzuführen ist, so finden sich nach Vff. bei dem Anilin analoge Verhältnisse. Das chemisch reine Anilin zeigt nämlich nicht die für dasselbe angeblich typische Chlorkalkreaktion, sondern diese kommt dem käuflichen, aus Teerbenzol gewonnenen Anilin zu, welches Spuren einer schwefelhaltigen Verb. enthält. Dieser schwefelhaltige Begleiter des Anilins ist demselben chemisch überaus ähnlich und deshalb nur schwer zu entfernen, veranlaßt aber die sogenannte Chlorkalkreaktion des Anilins. Vff. sprechen diese bisher noch nicht isolierte Substanz als Amidothiophen an. Dasselbe wie für das Anilin gilt auch für mehrere andere aromatische Basen; vor allem für das käufliche p-Amidophenol.

Vff. erhielten bei dem Versuch, Methyläthylketon und p-Amidophenol unter den von HÄGELE (92. II. 779) angegebenen Bedingungen mit einander zu kondensieren, nicht das erwartete Kondensationsprodukt, sondern es krystallisierte die Base wieder aus. Dieses so erhaltene p-Amidophenol (F. 183°) war aber nun vollkommen luftbeständig und zeigte nicht die angeblich typische Chlorkalkrk. Das gleiche reine p-Amidophenol, und nicht das von HÄGELE beschriebene Prod., erhielten Vff. beim Kochen von Aceton mit p-Amidophenol.

Vers. hinsichtlich des Anilins zeigten, daß aus sorgfältig „inaktiv“ gemachtem Benzol dargestelltes Anilin noch die Chlorkalkreaktion, wenn auch schwächer als das Handelsprod., giebt. Ganz reines Anilin bleibt wasserhell und zeigt die Chlorkalkreaktion nicht. Die Schwefelbestimmungen ergaben im p-Amidophenol 0,2% S und im käufl. Anilin 0,04%, wobei in den Harzen etwas zurückgehalten, resp. die Oxydation nicht vollständig gewesen sein kann.

Anilin wird am besten durch längeres Erhitzen mit Aceton entschwefelt, indem sich höchst wahrscheinlich das vorhandene Amidothiophen, nicht aber das Amidobenzol mit Aceton zu einem nicht flüchtigen Kondensationsprodukt vereinigt. Das Gleiche dürfte für das p-Amidophenol gelten, so daß demnach eine chemische Reinigung vorliegt.

Vers. zur Isolierung der schwefelhaltigen Base geschahen mittels der Sulfate, der Chlorhydrate und mittels Acetylierung. Bei den Sulfaten zeigten die letzten Mutterlaugen, bei den Chlorhydraten die ersten Krystallfraktionen eine stärkere Chlorkalkreaktion, die Mengen waren aber zu einer weiteren Unters. noch zu gering. Auch mittels der Acetylierung ist die Trennung schwierig. Reines Acetanilid schm. bei 115–116° und nicht bei 114°. Aus der Schwierigkeit der Trennung läßt sich schließen, daß nicht Diamidothiophen, sondern Amidothiophen vorliegt, welches sich hinsichtlich der Flüchtigkeit u. der Eigenschaften der Derivate dem Anilin so überaus ähnlich verhalten kann. Die Unters. wird fortgesetzt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 2529–34. 24/9. [14/8.] Würzburg.)

WACHTER.

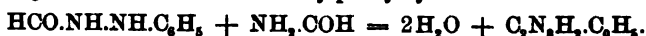
Guido Pellizzari, *Neue Synthese des Triazols*. Eine leichte Methode zur direkten Synthese des Triazols und seiner Derivate besteht in der Einwirkung der Hydrazide auf die Amide:



Zunächst hat Vf. diese Rk. zur Synthese des Triazols und des 1-Phenyltriazols benutzt. Das Triazol erhält man durch Einwirkung von Monoformylhydrazid auf Formamid:

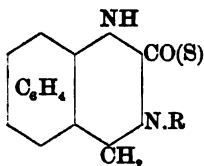


Das Phenyltriazol entsteht aus Formylphenylhydrazin und Formamid:



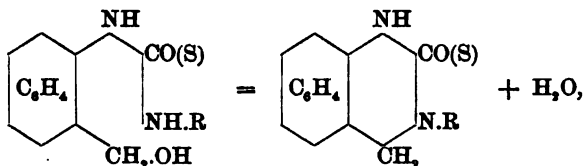
Bei der Darstellung des Triazols erhält man 50% der theoretischen Ausbeute. Von 20 g Formylphenylhydrazin erhält man 14 g Phenyltriazol, also 70%. Das Phenyltriazol zeigt alle Merkmale, wie sie bereits von ANDREOCCI angegeben wurden. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5.] 3. II. 67—72. [15/7.*]) SACHSSE.

C. Paal und L. Vanvolxem, Über die Konstitution der Söderbaum-Widman'schen Phendihydroaci- und Thiomiazine. Aus dem o-Amidobenzylalkohol hatten SÖDERBAUM und WIDMAN (89. II. 496) Harnstoff- und Thioharnstoffderivate erhalten, die bei Behandlung mit Mineralsäuren unter Wasserabspaltung in Verbb. übergehen, denen die genannten Autoren die nebenstehende Formel von Phendihydro-

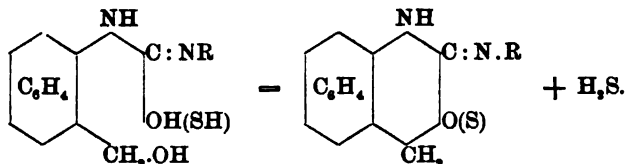


azi- und Thiomiazinen zuschrieben. Gleiche Formel muß den von BUSCH (92. II. 720) durch die Einwirkung von Carbonylchlorid oder CS₂ auf o-Amidobenzylamin u. seine Homologen dargestellten Verbb. zukommen. Die entsprechenden Verbb. sind aber keineswegs identisch, u. daß sie auch nicht im Verhältnis der Tautomerie zu einander stehen, geht aus

der Unmöglichkeit, sie in einander überzuführen, und der Verschiedenheit ihres chemischen Verhaltens hervor. Die Verbb. von SÖDERBAUM und WIDMAN zeigen basische Eigenschaften und geben beständige Salze; ihre Phenylbase wird durch Reduktionsmittel quantitativ in Anilin und o-Toluidin zerlegt; sie geben mit Acetylchlorid u. Benzoylchlorid gut krystallisierende Additionsprodd. und auch mit Essig- und Benzoësäureanhydrid bilden sie Additionsprodd.; sie werden, durch Erhitzen mit alkoh. NH₃ in amorphe Prodd. verwandelt; sie gehen beim Kochen mit Anilin in das Phenylketotetrahydrochinazolin und Diphenylharnstoff, beim Erhitzen mit p-Toluidin in Tolyketotetrahydrochinazolin u. a-b-p-Ditolylharnstoff über. Dagegen hat das Phenylketotetrahydrochinazolin von BUSCH keine basischen Eigenschaften, es wird durch Reduktionsmittel nicht verändert, es wird von Acetyl- u. Benzoylchlorid, und von Essig- u. von Benzoësäureanhydrid nicht angegriffen, von alkoh. NH₃ wird es nicht verändert und kann auch mit Anilin oder Toluidin, ohne Veränderung zu erleiden, beliebig lange gekocht werden. Es ergibt sich hieraus, daß die SÖDERBAUM-WIDMAN'schen Verbb. keine Keto-, resp. Thiochinazoline sein können, sondern als *Derivate des Cumaxons*, resp. eines S statt O enthaltenden Cumaxons aufzufassen sind. Ihre Entstehung aus den Harnstoffen, resp. Thioharnstoffen des o-Amidobenzylalkohols erfolgt nicht nach der Gleichung:



sondern nach der Gleichung:

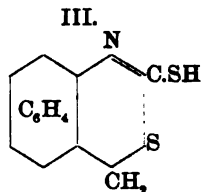
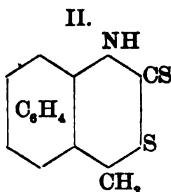
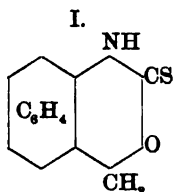


(Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 2413—27. 24/9. Erlangen. 10/8.)

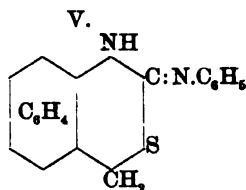
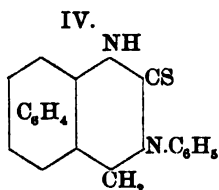
DODLÄNDER.

C. Paal u. O. Commerell, Synthesen von Cumothiazoderivaten. Bei der Einw. von CS₂ auf o-Amidobenzylalkohol in alkoh. Lsg. entsteht, wie PAAL und LAUDEN-

HEIMER (92. II. 899) gezeigt haben, Thiocumazon der Formel I. Löst man aber die Einw. des CS_2 in alkohol. Kali vor sich gehen, so bildet sich ein in gelblichen Nadeln vom F. 166° krystallisierendes Prod., welches die emp. Zus. $\text{C}_6\text{H}_7\text{NS}_2$ besitzt



und als ein Thiocumazon anzusehen ist, dessen Ringsauerstoffatom durch S ersetzt ist. Der Körper hat demnach die Konstitution II. des *Thiocumothiazons*. Es ist möglich, daß der Körper in der tautomeren Form III. reagiert. Die Verb. ist eine schwache S., unl. in W., l. in Kalilauge unter Bildung des in großen Blättern krystallisierenden Kaliumsalzes des Thiocumothiazons; der Methyläther, $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)\text{NS}_2$, hat F. 73° . Durch Reduktion mit Natrium wird das Thiocumothiazon zu o-Toluidin reduziert.

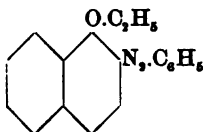


Beim Kochen von Anilin mit Thiocumothiazon entsteht ein Gemenge von wenig β (n)-Phenylthiotetrahydrochinazolin, F. 260° , Formel IV. mit viel Phenylimidothiocumazon, F. 197° , Formel V. In ähnlicher Weise reagiert Toluidin unter Bildung von β (n)-p-Tolyl-2-thiotetrahydrochinazolin, F. 242° , und p-Tolylimidothiocumazon, F. 187° . (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 2427—33. 24/9. Erlangen. 10/8.)

BODLÄNDER.

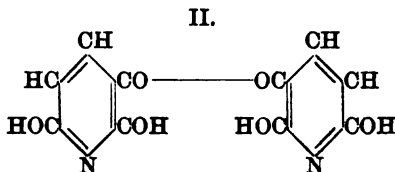
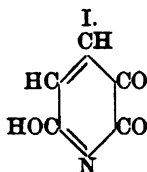
Raphael Meldola u. Edgar S. Hanes, *Azoverbindungen der Orthoreihe*. Teil III. (Forts. von 93. II. 264. 440 u. 94. II. 91.) Zur Entscheidung der Frage, ob den Alkyle oder Säureradikale enthaltenden Derivaten von o-Azoverbb. die Azo- oder die Hydrazonformel zukommt, wurden weitere Versuche angestellt, diese Körper durch Reduktion, Nitrierung oder Bromierung zu spalten. Das β -Naphthalinazo- β -naphtol, F. 178 — 179° , wurde in das bei 117° schm. Acetylderivat übergeführt, und dieses wurde durch Zinkstaub u. Essigsäure reduziert. Es entstanden dabei Acetnaphthalid, β -Naphthylamin, als sekundäres Oxydationsprod. ein Farbstoff und 3% Acetamido- β -naphtol. Die Bildung des letzteren Körpers wurde auch bei der Spaltung von Acetylderivaten anderer o-Azoverbb. der Naphthalinreihe beobachtet, u. dadurch werden die früher gezogenen Schlüsse bestätigt. Das α -Naphthalinazo- β -naphtol aus diazotiertem α -Naphthylamin u. β -Naphtol hat F. 229 — 230° ; da aus ihm nur eine geringe Menge des bei 119° schm. Acetylderivates bereitet werden konnte, wurde dessen Spaltung bei der Reduktion nicht untersucht. Das m-Nitrobenzoxazo-p-kresol, F. 160 — 161° , wurde bereitet und in sein bei 143 — 144° schm. Acetylderivat und in den bei 121 bis 122° schm. Äthyläther übergeführt. Weder bei der Bromierung, noch bei der Behandlung mit HNO_3 oder bei der Reduktion mit Zinkstaub u. Essigsäure konnten greifbare Spaltungsprodukte gewonnen werden. Bei der Bromierung der Azoverb. wurde nur ein bei 198 — 199° schmelzendes, in braunen Nadeln krystallisierendes Substitutionsprod. $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{BrN}_2\text{O}_2$ erhalten. — Aus Phenylhydrazin und β -Naphthachinon wurde das „ β -Naphthachinonhydrazon“ dargestellt. Dessen Acetylderivat bildet hellorangefarbene, seidglänzende Nadeln vom F. 120 — 121° . Bei dessen Re-

duktion durch Zinkstaub und Essigsäure wurde nur Acetanilid als fälschbares Prod. erhalten und außerdem etwas Oximidonaphtol, das wahrscheinlich durch Oxydation von Acetamido- α -naphtol entstanden ist. Bei der Behandlung des Acetylderivates von β -Naphtachinonhydrazon entstand unter Abspaltung der Acetylgruppe nur das bei 250—251° schmelzende, in hellroten Nadeln krystallisierende Dinitroderivat des β -Naphtachinonhydrazons, $C_{16}H_{10}(NO_2)_2N_2O$. Ebenso wurde bei der Bromierung des Acetylderivates die Acetylgruppe abgespalten und das bei 206—207° schm., in roten Nadeln krystallisierende Dibromsubstitutionsprod. $C_{16}H_{10}Br_2N_2O$ erhalten. Der Äthyläther des β -Naphtachinonhydrazons, der nicht isoliert wurde, gab bessere Resultate bei der Spaltung. Bei der Nitrierung in der Kälte entstand zunächst das bei 151 bis 152° schm., in orangefarbenen Nadeln krystallisierende Mononitroderivat des Äthers $C_{16}H_8(OC_2H_5)(N_2C_2H_5)(NO_2)$. Bei weiterer Einw. von HNO_3 findet Spaltung ohne Abtrennung der Äthylgruppe statt, und es bildet sich der in gelben Nadeln krystallisierende, bei 149—150° schm. Trinitro- α -naphtoläthyläther, $C_{10}H_4(NO_2)_3O.C_2H_5$, welcher bei Behandlung mit alkoh. NH_3 in das in gelben Nadeln krystallisierende, zwischen 260 u. 280° sich zersetzende Trinitro- α -naphtylamin übergeht; aus letzterem



entsteht beim Kochen mit Natronlauge das bei 196° sich zersetzende Trinitronaphtol. Es folgt hieraus, daß der Äthyläther des β -Naphtachinonhydrazons jedenfalls eine wirkliche Azoverb. der nebenstehenden Formel ist, während es unentschieden bleibt, ob das β -Naphtachinonhydrazon selbst wirklich ein Hydrazon oder ein Benzol- β -azo- α -naphtol ist. (J. Chem. Soc. London 65. 834—42. September.)
BODLÄNDER.

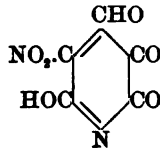
W. J. Sell u. T. H. Easterfield, *Untersuchungen über Citrazinsäure. Teil III.* (Forts. von 94. I. 201.) Wenn man das bei Einw. von verd. H_2SO_4 auf Isonitroso-citrazinsäure entstehende Chinhydroketopyridin, Formel I. (vergl. 93. II. 574) mit rauch. HJ behandelt, so erhält man farblose Krystalle der Zus. $C_{10}H_8N_2O_6.H_2O.2HJ$. Die Substanz zers. sich in W. unter Abspaltung des HJ und Bildung von gelblichen Krystallen der Formel $C_{10}H_8N_2O_6.H_2O$. Dieser Körper wird als Hydrochinoketopyridin bezeichnet, und es wird ihm von den Vffn. die Konstitution II. zugeschrieben.



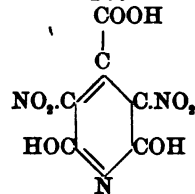
Läßt man aber die Einw. von HJ auf Chinhydroketopyridin in Ggw. von etwas gewöhnlichem Phosphor unter Erhitzung vor sich gehen, so entsteht $\alpha\alpha'$ -Diglutar säure, $COOH.CH(CH_3).COOH$, unter Aufnahme von 2 Mol. W. und 8 Atomen H und Abspaltung von 2 Mol. NH_3 . Die Säure bildet farblose Prismen und ist in k. W., A. und anderen Lösungsmitteln wl. Ihr Silbersalz hat die Formel $C_{10}H_{10}Ag_2O_6$. Bei Erwärmung auf 200° spaltet die Säure unter Aufschäumen W. ab und geht in die bei 130—135° schm. Anhydrodiglutar säure, $C_{10}H_{12}O_4$, über. — Citrazinsäure löst sich in k. konz. HNO_3 unter Temperaturerhöhung und Gasentwicklung. Läßt man die Temperatur nicht über 10° steigen, so erhält man ein Gemisch farbloser Rhomboeder und hellgelber Nadeln in nahezu gleichen Mengen. Die Rhomboeder haben die Zus. $C_8H_4N_2O_6.3H_2O$ und gehören einer starken zweibasischen Säure, dem Nitrodihydroxydiketopyridin, Formel III., an. Der Körper zersetzt sich explosionsartig;

er bildet ein Mono- und ein Disilbersalz u. ein swl. Mononatriumsalz. Durch Essigsäure und Zinkstaub wird die Verb. zu *Amidodihydroxydiketopyridin*, $C_6H_4N_2O_4 \cdot 2H_2O$ reduziert, einer schwachen Säure, die in gelben Rhomboedern krystallisiert u. sich in Alkalien mit intensiver Purpurfarbe löst. Die bei der Nitrierung von Citrazinsäure entstehende, in gelben Nadeln krystallisierende Säure hat die Zus. der *Di-nitrocitrazinsäure*, $C_6H_2N_2O_8 \cdot 2H_2O$, Formel IV., ist sl. in W. u. A. und giebt ein

III.



IV.

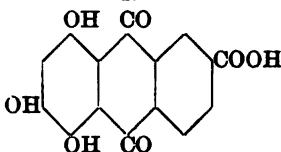


wl. Ammoniumsalz. Durch Erwärmung von Citrazinsäure in der fünffachen Menge rauchender Schwefelsäure auf $110-120^\circ$ wurde eine Säure erhalten, deren Natriumsalz die Zus. $C_{10}Na_3S_3N_2O_{16} \cdot 10H_2O$ besitzt; auch die entsprechenden Kalium- und Silbersalze wurden dargestellt. (J. Chem. Soc. London 65. 828—34. September. Cambridge.)

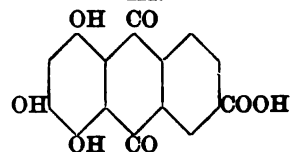
BODLÄNDER.

A. G. Perkin und F. Cope, *Derivate des Anthrachinons*. Teil III. (Forts. vom 92. II. 976.) Bei der Behandlung rohen Anthrachinons mit H_2SO_4 zum Zwecke der Reinigung und Ausziehen mit sd. W. schieden sich aus dem Filtrat beim Abkühlen Krystalle ab, die Zus. des Methylantrachinons besaßen. Die Substanz bestand aus dem bei 177° schm. β -Methylantrachinon und enthielt kein α -Methylantrachinon. Zum Zwecke des Vergleiches mit der natürlichen Purpurincarbonensäure des Krapps wurde Purpurincarbonensäure aus dem Methylantrachinon bereitet. Die zunächst dargestellte β -Anthrachinoncarbonensäure wurde durch Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure in die *Monosulfosäure*, $COOH \cdot C_{14}H_9O_4 \cdot SO_3H$, übergeführt, die mit Hilfe ihres wl. farblosen Anilinsalzes isoliert wurde. Es wurden von der Säure das neutrale u. das saure Natriumsalz u. das mit einem Mol. W. krystallisierende neutrale Bariumsalz bereitet. Durch Erhitzen mit Ätznatron und Salpeter auf 160° wird die Monosulfosäure zunächst in *m-Hydroxyanthrachinon- β -carbonensäure* verwandelt. Diese Säure krystallisiert in dünnen gelben Nadelchen vom F. 314° und sublimiert bei höherer Temperatur; in Alkalien l. sich die Säure mit orangeroter Farbe. Durch Schmelzen mit Alkali wird die Säure in *Alizarin- β -carbonensäure* verwandelt, die auch direkt durch Erhitzung der Monosulfosäure mit einer Leg. von Ätznatron u. Salpeter auf $190-200^\circ$ gewonnen wird. Die Alizarincarbonensäure wurde durch Krystallisation

I.



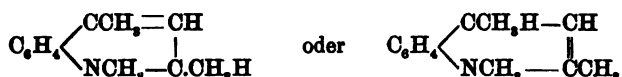
III.



aus Nitrobenzol in orangeroten Nadeln erhalten, die bei 305° schm. Die alkalischen Legg. der Säure haben eine blaue Farbe, während die alk. Legg. des Alizarins blaviolett sind. Durch Nitrierung in essigsaurer Leg. wurde die Carbonsäure in *Nitroalizarin- β -carbonensäure* verwandelt, die in orangeroten Nadeln vom F. 286° krystallisiert und sich in Alkalien mit mehr blauem Farbenton löst, als das β -Nitroalizarin. Durch Erhitzung von Alizarincarbonensäure mit Arsensäure und H_2SO_4 auf

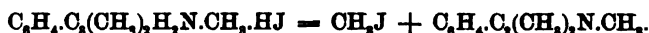
160° wurde *Purpurin-β-carbonsäure*, $C_{14}H_7O_6.COOH$, erhalten; dieselbe bildet kleine rote Nadeln vom F. 315° und wird durch Oxydation mit HNO_3 in Trimellitssäure, F. 216°, verwandelt. Es geht hieraus hervor, daß die Hydroxylgruppen sich nicht an demselben Ringe befinden, wie die Carboxylgruppen. Es ergibt sich dann für die Purpurin-β-carbonsäure eine der Formeln I. oder II. Die Säure unterscheidet sich wesentlich in Eigenschaften u. Reaktionen von der im Krapp enthaltenen Purpurincarbonsäure; wahrscheinlich enthält letztere die sehr unbeständige Carboxylgruppe in α-Stellung. (J. Chem. Soc. London 65. 842—51. Sept.) BODLÄNDER.

G. Ciamician und G. Boeris, *Konstitution des Hydrochinolins*. Die in den letzten Jahren von FERRATINI ausgeführten Unterss. haben gezeigt, daß die von E. FISCHER bei der Methylierung des Indols erhaltene Base wirklich ein trimethyliertes Dihydrochinolin ist. Dieser Verb. kommt die Formel:



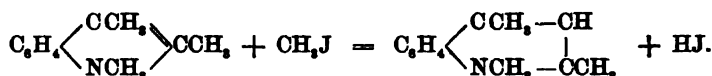
zu, und sie besitzt infolge ihres Methinwasserstoffs noch Indoleigenschaften. Mit Essigsäureanhydrid erhält man daraus das Acetylderivat $C_6H_4.C_6H_4(CH_3)_2.(CO.OH_2).N.CH_3$. Dasselbe entspricht nach der Art seiner Bildung und nach seinen Eigenschaften den von den Indolen und Pyrrolen abstammenden Ketonen. Es reagiert nicht mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin, giebt aber mit Benzaldehyd ein Kondensationsprod., ein *Cinnamylidihydrotrimethylchinolin*, $C_6H_4.C_6(CH_3)_2H(CO.CH:CH.C_6H_4).N.CH_3$, was ebenfalls die Ketonnatur seiner Muttersubstanz beweist. Die Verbindung bildet rektanguläre, citronengelbe Tafeln, die bei 152—153° schm. und sich leicht in A. und Aceton l.

Bekanntlich verlieren die Jodhydrate tertiärer Basen, z. B. von der Form $R''N.CH_3.HJ$, beim Erwärmen Jodmethyl und werden sekundär. Erhitzt man das Jodhydrat des Dihydrotrimethylchinolins etwas über seinen F., so verliert es ebenfalls Jodmethyl, man erhält aber nicht, wie man erwarten sollte, sekundäres Dihydrodimethylchinolin, sondern Trimethylindol, $C_6H_4 < \begin{smallmatrix} CCH_2 \\ NCH_3 \end{smallmatrix} > CCH_3$. Dasselbe ist nach seiner Zus., seinem F. u. seinen übrigen Eigenschaften identisch mit dem bekannten Trimethylindol von DEGEN. Auch das Pikrat der vom Vf. erhaltenen Base hatte die erwarteten Eigenschaften. Bei dieser Zers. zeigte sich noch ein weiteres krystallinisches Prod., das sich aber schließlich nur als unverändertes Jodhydrat des Dihydrotrimethylchinolins erwies. Dabei fällt es indes auf, daß die aus diesem Salze abgeschiedene Base an der Luft auch nach langem Stehen sich nicht wahrnehmbar rötet, während die Base aus dem ursprünglichen Salze sich sehr leicht rötet. Das Dihydrotrimethylchinolin kann also die Eigenschaft, sich an der Luft zu röten, verlieren, oder diese Färbung wird durch die Ggw. einer Substanz verhindert, die dem Vf. entgangen ist. Die Rk., die beim Erhitzen des Jodhydrats des Dihydrotrimethylchinolins eintritt, ist also umgekehrt mit der, welche beim Entstehen der Base aus Indol sich vollzieht:



Die Rk. hat ein gewisses Interesse, weil man bis jetzt noch in keinem Falle eine so vollständige Umwandlung eines Chinolinderivates in eine Indolverb. beobachtet hat. Die Ausbeute an Trimethylindol ist so befriedigend, daß dies vielleicht der beste Weg zu seiner Darst. ist. Das Trimethylindol, nach dieser Methode erhalten, rötet einen mit HCl befeuchteten Fichtenspan, da das synthetische Trimethylindol diese Eigenschaft nicht hat, so beruht sie vielleicht auf Spuren von Verunreinigungen mit anderen Indolverb.

Das Trimethylindol verbindet sich natürlich mit Jodmethyl, um das Jodhydrat des Dihydrotrimethylchinolins zu regenerieren, als ob es sich dabei nur um den gewöhnlichen Übergang einer tertiären Base in ihr Jodmethylat handelte:



In der Kälte kann die Reaktion kaum eintreten, vollständig vollzieht sie sich nur bei 100°.

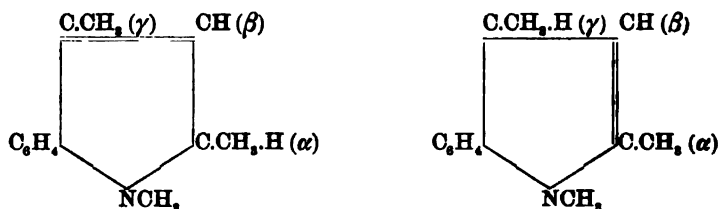
Wenn man nach dem Grund dieses merkwürdigen Verhaltens des Dihydrochinolins fragt, das, obwohl von Chinolinkonstitution, doch mit den Indolen gemeinsame Eigenschaften hat, so muß man erwidern, das Dihydrochinolin von der Formel:



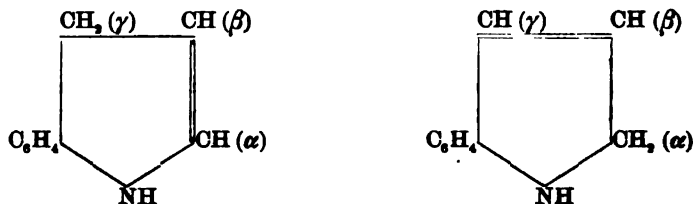
ist als im Kerne isomer mit dem Indol anzusehen und besitzt daher einen Teil von dessen Eigenschaften. Der Begriff der Homologie des Kernes wurde zuerst von CIAMICIAN (Gaz. chim. ital. 15. 253) entwickelt, um die damals (1885) entdeckten Beziehungen zwischen Pyrrolidin und Piperidin zu erklären. Dieselbe Idee wurde viel später unter der Bezeichnung alicyclische Homologie von BAMBERGER (91. II. 159) ausgesprochen. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5.] 3. II. 84—93. [5/8.°])

SACHSSE.

Adolfo Ferratini, *Dihydrochinolin*. Vf. hat kürzlich (93. II. 443) gezeigt, daß durch Einw. von Jodmethyl auf Indol ein Chinolinderivat entsteht, und zwar das Trimethyldihydrochinolin, dem eine der beiden folgenden Formeln zukommt:



und das daher ein Derivat eines der beiden folgenden Dihydrochinoline ist:



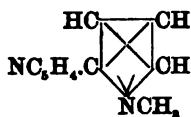
Diese Basen haben die Konstitution des Chinolins, in ihnen ist aber noch der charakteristische Teil der Indolgruppe enthalten, und sie können als Homologe in dem Kern des Indols betrachtet werden, in derselben Weise, wie das Tetrahydrochinolin homolog ist mit dem Kerne des Dihydroindols, und das Piperidin mit dem Kerne des Pyrrolidins. Die Eigenschaften der Dihydrochinoline dürfen aber nicht die der wahren und eigentlichen Chinolinderivate sein, sondern müssen an die Eigenschaften der Indole erinnern. In der That haben die bisher bekannten Dihydro-

chinoline ein Verhalten, das sich scharf von dem der gewöhnlichen Chinoline unterscheidet, aber dieses Verhalten verschwindet in den Tetrahydroverb., die wahre Chinolinderivate sind. Das Dihydrotrimethylchinolin hat noch einen Methinwasserstoff von Indolcharakter, u. sein Verhalten mußte daher analog mit dem der Methylindole sein. Diese Voraussetzung wurde durch die Resultate des Vers. vollständig bestätigt, denn das Dihydrotrimethylchinolin giebt alle Rkk., die EMIL FISCHER und PHILIPP WAGNER mit dem Methylketol ausgeführt haben, indem sie Essigsäureanhydrid, Benzaldehyd und Diazobenzol darauf einwirken ließen.

Acetyltrimethyldihydrochinolin, $C_8H_4.C_6H(CH_3)_3(\alpha\gamma)(CO.OH_2)(\beta)NCH_3$. Die Verbindung krystallisiert aus PAe. in langen, prismatischen Nadelchen, die bei 100,5 bis 101,5° schm. Sie hat noch basische Eigenschaften, l. sich in verd. Säuren u. bildet mit Chlorgold u. Chlorplatin die entsprechenden Verb. *Benzylidentrimethyldihydrochinolin*, $C_8H_2.CH[C_6H_4.C_6H(CH_3)_3(\alpha\gamma)NCH_3]_2$, weiß, krystallinische M., die bei 142—144° schm. *Trimethyldihydrochinolinazobenzol*, $C_8H_4.C_6H(CH_3)_3(N:N.C_6H_5)NCH_3$. Rote Nadeln, die an Chromsäure erinnern, bei 204° schm. und bei 208—209° unter Zers. schm. (Gaz. chim. ital. 24. 190—96. 31/8.) SACHSSE.

Fritz Blau, *Zur Konstitution des Nikotins*. (4. Mitteilung.) Die Reduktionsprod. des Nikotins zeigten nach Vf., daß in demselben ein an Pyridin gebundener methylierter stickstoffhaltiger Ring vorhanden sein muß, der wahrscheinlich nicht ein methylierter Pyrrolidintrimethylenimin-, sondern Äthyleniminring ist. Die nähere Unters. der Reduktionsprodukte führte zu keinem nennenswerten Resultate. Eine Bestätigung erfuhr die Annahme eines Methyls am Stickstoff durch die Unters. von HERZIG (94. I. 604) über die quantitative Abspaltbarkeit des Stickstoffmethyls, welche auch auf das Hexa- und Oktohydronikotin ausgedehnt wurden.

Vf. untersuchte ferner, ob das von CAHOUS und ÉTARD entdeckte *Isodipyridin* (vom Vf. *Nikotyryr* genannt) an das methylierte Stickstoffatom Halogenalkyl addieren könne oder nicht, u. erhielt mittels Jodmethyl das *Monojodmethylat*, $C_{10}H_{10}N_2.CH_2J$ (F. 211—213°, glänzende, hellgelbe Nadeln aus A., Methylalkohol) und mittels Jodäthyl das *Monojodäthylat*, $C_{10}H_{10}N_2.C_2H_5J$ (F. 173,5—174,5°, schmutziggelbe, derbe Krystalle aus A.), und zwar als alleiniges Reaktionsprod. — Dem Nikotyryr kommt wahrscheinlich die Formel:



zu, welche erklärt, warum dasselbe nur mit einem Säuremolekül Salze bildet und sich nur mit einem Jodalkyl verbindet.

Nach BAMBERGER (91. II. 120; 93. I. 733. 734. 775. 777. 778) zeigt das Pyrrolstickstoffatom deshalb

keine basischen Eigenschaften u. keine Additionsfähigkeit, weil das Pyrrol ein hexazentrisches System, und der Stickstoff darin fünfwertig ist. Für das Nikotyryr folgt hieraus, daß das zweite Stickstoffatom einem Pyrrolkern angehören muß, weil keine der anderen sonst möglichen Formeln hexazentrisch geschrieben werden kann.

Vf. erhielt das *Nikotyryr*, $C_{10}H_{10}N_2$ (K. 149° bei 15 mm., resp. korr. 150°; K. 273—274° bei 744 mm; korr. 280—281°, Öl) teils in minimalen Mengen durch Oxydation des Nikotins mit Ferricyanalkium (Methode der Entdecker), teils, und zwar in besserer Ausbeute (8—9 g aus 40 g Nikotin), durch Erhitzen von Nikotin (40 g) mit feuchtem Silberoxyd (aus 170 g $AgNO_3$) in Wassersuspension (400 ccm). Die Eigenschaften der Base und ihrer Salze stimmen mit den Angaben der Entdecker überein.

Analysenrein sind darstellbar: 1. Das *Pikrat*, $C_{10}H_{10}N_2.C_6H_2N_4O_7$ (F. 163—164°). — 2. Das *Chloroplatinat*, $(C_{10}H_{10}N_2.HCl)_2PtCl_4 + 1,5$ oder 2 H_2O (F. 159—160° bei raschem Erhitzen; F. 158° bei weniger raschem Erhitzen; swl.). (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 2535—39. 24/9. [14/8.] Wien. I. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

A. Soldaini, *Neue Verbindungen der Alkaloide von Lupinus albus*. Vf. hat von den beiden Alkaloiden, dem zerfließlichen, rechtsdrehenden und dem krystallisierten inaktiven einige Salze dargestellt. Saures Sulfat, $C_{15}H_{24}N_2O \cdot H_2SO_4 + H_2O$ des zerfließlichen Alkaloids. Man behandelt das reine Alkaloid mit der nötigen Menge Schwefelsäure, dampft die Lsg. zum Sirup ein und läßt krystallisieren. Die Krystalle sind in A. l., überschichtet man diese Lsg. mit Ä., so erhält man durchsichtige Krystalle, die bei $178-179^\circ$ schm. und zerfließlich sind. Das Sulfat des krystallisierten Alkaloids bildet Krystalle, die sich unter augenscheinlicher Veränderung schon bei 150° färben, ohne einen bestimmten F. zu haben. Neutrales Sulfat, $(C_{15}H_{24}N_2O)_2H_2SO_4$, des zerfließlichen Alkaloids bildet glimmerartig glänzende Schüppchen, die bei $82-83^\circ$ schm. Das neutrale Sulfat des krystallisierten Alkaloids konnte nicht krystallisiert erhalten werden u. blieb sirupförmig.

Saures Tartrat, $C_{15}H_{24}N_2O \cdot C_4H_4O_6$, des zerfließlichen Alkaloids. Das saure Salz krystallisiert mit 3 Mol. W. und wird erhalten, wenn man wss. konz. Lsg. des Alkaloids und der Weinsäure in äquimolekularen Mengen mit einander mischt und die Fl. bis zum Sirup eindampft. Das reine Salz schm. bei $192-193^\circ$ und krystallisiert nach den ausführlichen Unters. von SCACCHI, die Vf. mitteilt, triklin. Das saure Tartrat des krystallisierten Alkaloids schm. bei 184 bis 185° mit reichlicher Gasentwicklung. Es krystallisiert nach SCACCHI monoklin. Jodverbindung, $C_{15}H_{24}N_2OJ$, des zerfließlichen Alkaloids. Man löst das Chlorhydrat des Alkaloids in Eg. und setzt nach und nach Jod, in Jodkalium gelöst, hinzu. Es entsteht ein kaffeebrauner Nd., der mit Essigsäure ausgewaschen wird. Aus der essigsäuren Fl. scheiden sich beim Stehen über Schwefelsäure im Vakuum wenige gut ausgebildete Krystalle ab. Das Prod. ist in k. Essigsäure unl., in sd. Essigsäure swl. und scheidet sich daraus in kleinen, glimmerglänzenden Schüppchen ab, die bei $196-197^\circ$ schmelzen. Auch in A. ist die Jodverbindung wl. und scheidet sich daraus in Schüppchen ab. (L'Orosi 17. 253-62. August.)

SACHSSE.

Technische Chemie.

F. Förster, *Vergleichende Prüfung einiger Glassorten hinsichtlich ihres chemischen Verhaltens*. (Z. anal. Chem. 33. 381-96. — C. 94. I. 243.) ARENDT.

Friedrich C. G. Müller, *Die Untersuchungen von J. O. Arnold und A. A. Read über die Formen des Kohlenstoffs im Stahl*. Die von ARNOLD und READ (S. 127. 517) angewandte elektrolytische Methode der Isolierung des Eisencarbids, Fe_3C , giebt nur bei kohlenstoffreichen Stahlsorten ein Carbid von genügender Reinheit und versagt vollständig bei gehärteten Proben. Das „annealing“ des Stahles, d. h. das 70-stündige Ausglühen und nachherige sehr langsame Erkalten bewirkt, daß sich das Carbid, indem der Stahl sehr langsam durch die für das Carbid kritische Temperatur von $700-650^\circ$ hindurchgeht, in gut ausgebildeten, parallelen Streifen ausscheidet, wie aus den mikroskopischen Bildern von ARNOLD und READ hervorgeht. Diese gneisartige Struktur, die der Stahl beim „annealing“ annimmt, erscheint dem Vf. als genügender Grund für die größere Verschiebbarkeit der Teilchen des Stahles u. für das Aufhören innerer Spannungen. Die Existenz eines Subcarbids, aus dem die Grundmasse des Stahles bestehen soll, erscheint dem Vf. nicht genügend erwiesen und für die Erklärung des Verhaltens des Stahles nicht als notwendige Hypothese. Der Vf. glaubt, daß der Kohlenstoff in der Grundmasse gelöst sei, und daß neben der Grundmasse das Carbid Fe_3C im Stahl enthalten ist (vgl. 88. 822). (Stahl u. Eisen 14. 849-51. 1/10.)

BODLÄNDER.

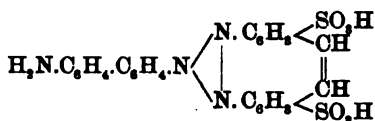
V. Wartha, Über ungarische Weine. Vf. bespricht die Vorzüge der Ungarweine und teilt in einer Tabelle die Daten der alten PREYSS'schen Analysen von Ungarweinen mit. Im Folgenden wird die Darst. der verschiedenen Sorten Tokayer, Menéser und Ruster Weine, als da sind die Essenz, der Ausbruch, Forditász, Szamodjodner, Málász u. Strohwein beschrieben. (Z. Nahrungsm. Hyg. Warenk. 8. 246—50. 23/9. Budapest. Vortrag, gehalten auf dem internationalen Kongress für Hygiene und Demographie.) FROMM.

W. H. Krug, Einige Merkmale californischer Weine. Es wurden 194 Proben californischer Weiß-, Rot- und Süßweine, die in Chicago ausgestellt gewesen waren, untersucht, indem festgestellt wurden: D., A. nach Gewichts- und Volumprozenten, Extrakt, Gesamtsäure, Polarisation, reduzierender Zucker, Glycerin, Gerb- und Farbstoff, Eiweißkörper, Asche, Schwefelsäure in der Asche, Kaliumsulfat in 100 ccm Wein, Chlor, Chlornatrium in 100 ccm, unl. Rückstand in der Asche, SO₂ und Salicylsäure. Die Untersuchungsmethoden werden beschrieben; bei der Beurteilung wurden die offiziellen deutschen Normen zu Grunde gelegt. Gegipst werden californische Weine nur selten, so daß nur in drei Fällen der Grenzwert für Kaliumsulfat überschritten wird; dies ist ein Hauptvorteil der californischen Süßweine vor den südeuropäischen. Getadelt wird ein starker Gehalt an SO₂ in vielen californischen Weinen. Salicylsäure wurde nur in vier Weinen nachgewiesen, von denen drei von einer Firma stammten. Ein Hauptmerkmal aller californischen Weine ist, daß das Verhältnis von Glycerin zu Alkohol selten über 8 : 100 steigt und durchschnittlich 5—6 : 100 beträgt, während für deutsche Weine die untere Grenzzahl 7 : 100, die obere 14 : 100 ist. Der Vf. glaubt nicht, daß ein Alkoholzusatz zu californischen Weinen die Ursache des relativ geringen Glyceringehaltes ist, sondern daß der Grund hierfür in einem abweichenden Gärungsverlauf zu suchen ist. Die californischen herben Weißweine haben im allgemeinen etwas geringeren Gehalt an Extrakt, Säure und Asche als die europäischen, während bei den Rotweinen das Umgekehrte stattfindet. — Der Vf. hält nach dem Resultat seiner Unters. die californischen Weißweine den europäischen für ebenbürtig, die Rotweine für besser als junge französische Rotweine, und die Süßweine wegen des unterlassenen Gipsens den europäischen Süßweinen für weit überlegen. (J. Amer. Chem. Soc. 16. 597—617. September. U. S. Department of Agriculture.) BODLÄNDER.

A. Dathe, Zur Theorie des Färbeprozesses. Vf. behandelt die viel ventilirte Frage, ob der Färbeprozess als rein mechanischer Vorgang aufzufassen ist, oder ob sich zwischen Farbstoff und Faser chemische Vorgänge abspielen; er entscheidet sich zu Gunsten der letzteren Auffassung, hauptsächlich auf Grund der Versuche von KNECHT, welcher nachwies, daß der farblose Ring, welcher sich beim Betropfen von Filtrierpapier mit Fuchsinlag. um den gefärbten Tupfen bildet, Salzsäure enthält, woraus auf eine Zers. des Fuchsin durch die Cellulose zu schließen ist. — Vom Vf. angestellte Vers. mit Kapillarröhrchen ergaben, daß in diesen eine Trennung des Farbstoffes vom Lösungsmittel nicht stattfindet. Die bei Verwendung neutraler Legg. basischer Farbstoffe (Fuchsin und Methylviolett) beobachtete Trennung ist nicht ein mechanischer Vorgang, sondern beruht auf einem chemischen Prozeß, der sich zwischen dem Alkali des Glases und dem Farbstoff abspielt, indem die in W. unl. Farbbase ausgefällt wird. — Die Leg. von Methylviolett in Salzsäure sieht grün aus; diese Färbung ändert sich auch beim Aufsteigen in Kapillarröhrchen nicht. Taucht man dagegen Cellulose in diese Leg., so wird sie in der intensiv grünen Leg. violett gefärbt, was sich kaum anders erklären läßt, als daß Baumwolle mit Methylviolett eine violett gefärbte Verb. eingeht, die auch gegen Salzsäure beständig ist. (Z. Naturw. 1894. 81—83. Halle a. S.) MEYER.

Frédéric Reverdin, *Übersicht der neuen Farbstoffe vom Standpunkte ihrer Anwendung in der Färberei* (vgl. 94. I. 938). Die Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation bringt folgende neue Farbstoffe in den Handel: *Chicago-Blau 6 B*, *4 B* u. *2 B*, *Neutral-Grau*, *Azo-Orseille R*, *Columbia-Schwarz 2 B*. *Chicago-Blau* färbt Baumwolle direkt mit sehr reiner grüner Nuance; Wolle, Leinen, Ramie, Jute etc. werden vorher mit CuSO_4 gebeizt. *Neutralgrau* ist ebenfalls ein substantiver Farbstoff, der auf Baumwolle eine rein graue, lichtechte Färbung giebt. *Columbiaschwarz 2 B* liefert wie die Marke *R* auf Baumwolle ein tiefes Schwarz, jedoch ohne Rotstich. — Die Farbenfabriken vorm. **BAYER u. Co.** liefern ein *Echt-Benzo-Grau*, das Baumwolle substantiv färbt. *Anthracenrot* soll Alizarinrot ersetzen und läßt sich auch mit Cr-Beizen fixieren. *Brillant-Geramin*, blauroter, substantiver Farbstoff von reinem Ton und großer Echtheit. *Türkisch-Blau*, basischer Farbstoff, der an Echtheit die Malachitgrüne übertrifft. Als Beize für Baumwolle dient Tannin u. Brechweinstein. *Echt-Neugrau*, basischer Farbstoff, liefert mit Tannin und Sb-Beize auf Baumwolle ein Graublau. *Chloramin-Orange G*, substantiver Farbstoff für Baumwolle. *Alkali-Violett R*, Wollfarbstoff, der in saurem, neutralem und alkal. Bade gefärbt werden kann. — Die Manufacture Lyonnaise de Matières colorantes bringt in den Handel: *Säure-Violett 5 BX*, Wollfarbstoff von großer Löslichkeit u. Gleichmäßigkeit. Färbt Wolle im sauren Bade, ist auch zum Druck sehr geeignet. *Noir Jais-Diamine 00*, *Noir-Oxy-Diamine N*, *Jaune Solide-Diamine A*, *Orange-Diamine G*. Die beiden Schwarz liefern in einem Bade auf Baumwolle ein schönes Tiefschwarz von großer Echtheit. *Noir Jais* gehört zu den diazotierbaren Diaminen, während *Noir Oxy-Diamin* zum direkten Schwarzfärben dient. *Jaune Solide-Diamine A* und *Orange-Diamine G* sind II. u. echte Farbstoffe für Baumwolle, Halbwolle u. Halbseide, liefern auch gute Resultate beim Wollendruck. (Mon. scient. [4.] 8. 577—80.) **HIEFELM.**

Ed. Ehrmann, *Fortschritte in der Industrie der Farbstoffe im Jahre 1893*. (Forts. zu S. 133.) 6. Azofarbstoffe. Eine eigentümliche Base, deren Konstitution



vielleicht der beistehenden Formel entspricht, erhält **GREGY** durch Kondensation von p-Nitrotoluolsulfosäure mit Benzidin. Durch Kopulation ihrer Diazoverb. mit Salicylsäure bildet sich „Chicago-Orange 3 G“, mit γ -Amidonaphtolsulfosäure das

Chicago-Grau. *Anthracenrot* (Ges. f. chem. Ind.) ist ein gemischter Azofarbstoff aus Mononitrobenzidin, einem Mol. Salicylsäure und einem Mol. 1,4-Naphtolsulfosäure. *Direkt-Blau B* (ders. Firma) ist *Dianisidin*, gekuppelt mit 1,4-Naphtolsulfosäure und mit Dioxynaphtoeomonosulfosäure, *Direkt-Grau R* ist Benzidin, gekuppelt mit 2 Mol. letzterer Säure, *Direkt-Grau B* enthält statt Benzidin Tolidin. *Direkt-Braun J* wird erhalten durch Einw. von Tetrazodiphenylchlorid auf 2 Mol. Metaphenylendiamin u. nochmalige Kuppelung mit 2 Mol. diazotierter Metaamidobensoëssäure. *Baumwollbraun* (Clayton A. Comp.) ist die Kombination von Metaphenylendiamin mit 1 Mol. diazotierter Naphtionsäure und 1 Mol. diazotierter Dehydrothiotoluidinsulfosäure. Die Badische Anilin- und Sodafabrik stellt *Naphtylblau* dar durch Kombination von o-Diamidodiphenssäure mit Benzoylamidonaphtolsulfosäure. *Benzo-Olive* (**BAYER**) wird erhalten durch Kopulation von Tetrazodiphenyl mit 1 Mol. Salicylsäure und 1 Mol. Amidonaphtolsulfosäure *H*, *Azoeschwarzblau* (**ÖHLER**) aus Tolidin, 1 Mol. m-Oxydiphenylamin und 1 Mol. letzterer Säure, *Naphtazurin* (**ÖHLER**) enthält statt Oxydiphenylamin das 2,6-Dioxynaphtalin. Eine Reihe neuer Azofarbstoffe bringt **DURAND** und **HUGUENIN** in den Handel, welche von den ihnen patentierten Kondensationsprodukten von Formaldehyd mit Diphenylbasen abstammen. Es sind die folgenden: *Azo-Orange* (Benzidinbase mit Salicylsäure), *Brillant-Metazurin VV* (Diphenetid-

base mit 1,4-Naphtolsulfosäure), Azopurpurin 4B (Tolidinbase mit Naphtionsäure), Mékong-Gelb (Tolidinbase mit Salicylsäure) u. Azo-Parme (Tolidinbase mit 1,4-Naphtolsulfosäure). Walkgelb (DAHL) entsteht durch Kuppelung einer diazierten β -Naphthylaminsulfosäure mit Salicylsäure. GEIGY hat gefunden, daß sich Pyrogallol und Gallussäure, die bisher für Azofarbstoffe nicht verwendet werden konnten, mit diazotierter p-Amidophenoldisulfosäure zu brauchbaren, braunen Chromfarbstoffen vereinigen lassen. Neu-Phosphin (CASSELLA) wird erhalten durch Kombination von p-Amidodimethylbenzylamin mit Resorcin, Tannin-Orange (CASSELLA) aus derselben Base mit β -Naphtol. Nitrophenin (CLAYTON A. COMP.) ist die Vereinigung von diazotiertem m-Nitranilin mit Dehydrothiotoluidinsulfosäure. Das Nitrosamin (Badische Anilin- und Sodafabrik), von welchem schon SCHRAUBE und SCHMIDT (94. I. 627) berichteten, und welches durch Einw. von Alkalien auf p-Nitrodiazobenzol erhalten wird und sich in ersteres unter dem Einfluß von Säuren wieder umlagert, wird zur Erzeugung des bekannten Paranitranilinrots empfohlen.

8. Verschiedene Farbstoffe. KALLE's Indigosalz ist die Disulfidverb. des o-Nitrophenylmilchsäureketons. Durch Oxydation von Dehydrothiotoluidinsulfosäure stellt die CLAYTON A. COMP. ihr Oxyphenin dar. Curcumin S (LEONHARDT) und Direkt-Gelb (KALLE), sowie Mikadoorange (LEONHARDT) gehören zu den eigentümlichen, durch Einw. von Alkalien auf p-Nitrotoluolsulfosäuren erhaltenen Farbstoffen, denen nach FISCHER und HEPP (93. II. 810) die Konstitution von Azoxy- u. Azostilbendisulfosäuren zukommt. Chicago-Orange G ist die zu Anfang erwähnte Base GEIGY's. (Mon. scient. [4.] 8. II. 579—98.) MUHLERT.

R. Ed. Liesegang, *Das Relief von Bromsilbergelatineplatten*. Ebenso wie Dichromatgelatine erfährt Bromsilbergelatine durch das Licht eine gewisse Gerbung, die bewirkt, daß nur die nicht belichteten Stellen Wasser aufnehmen und dadurch mehr aufschwellen, als die nicht belichteten Stellen. Da Dichromatgelatine sich auch im Dunkeln leicht zersetzt, könnte Bromsilbergelatine als Ersatz derselben für den Lichtdruck Verwendung finden. Um das Relief zu erhöhen, muß man mit Pyrogallol entwickeln, da Hydrochinon selten ein Relief giebt. In der feuchten Platte liegen die silberhaltigen Stellen tiefer, in der trockenen die silberfreien; Natriumsulfid im Entwickler hält die Reliefbildung stark zurück. Konzentrierte Rhodan ammonlagg. auf die trockenen Platten gestrichen, bewirken ein Anschwellen der silberfreien Stellen, ebenso wirken Säuren. Erhitzen der Platten bis fast zum Schmelzen der Gelatine bewirkt starkes Relief. Ggw. von viel Alaun in den Bromsilbergelatineplatten verhindert starkes Aufquellen der silberfreien Stellen bei der Befeuchtung. (Phot. Arch. 17. 273—75. 1/9.) BODLÄNDER.

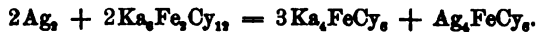
R. Ed. Liesegang, *Rhodansilber*. Eine konz. Lag. von Chlorsilber in Rhodan ammon wird durch Zusatz von Wasser nicht zersetzt, scheidet aber Chlorsilber aus, wenn man die Lag. in W. gießt. Eine Mischung (der Lagg. von Silbernitrat mit Rhodan ammon) wird immer durch W. zersetzt, sowohl wenn man die Mischung in W., als wenn man W. in die Mischung gießt. Durch sehr großen Überschuf von Rhodan ammonium wird die Zers. durch W. verzögert. Durch diese Beobachtungen wird das früher (94. I. 447) Berichtete in einzelnen Punkten modifiziert. (Phot. Arch. 17. 278—79. 1/9.) BODLÄNDER.

Joly, *Temperatur und photochemische Wirkung*. Eine orthochromatische Platte wurde in der einen Hälfte von hinten durch ein Gemisch aus fester Kohlensäure u. Ä. gekühlt, in der anderen durch h. W. erwärmt, und dann wurden beide Hälften einige Sekunden dem Spektrum exponiert. Die gekühlte Platte hatte gegen das Licht von der Linie E bis zum roten Ende weit geringere Empfindlichkeit, als eine Platte von gewöhnlicher oder erhöhter Temperatur. Gewöhnliche (nicht orthochro-

matische) Platten liefen den nämlichen Unterschied, aber in schwächerem Maße erkennen. Die Empfindlichkeit gegen das Licht von der Linie *E* bis zum ultravioletten Ende scheint durch die Temperaturdifferenz nicht beeinflusst worden zu sein. (Phot. Arch. 17. 279—80. 1/9.)

BODLÄNDER.

B. Namias, *Über das Tönen von photographischen Silberbildern mit den Ferrocyaniden der Metalle*. Bei diesen Tönungsverfahren wird das Silber des Bildes ganz oder teilweise durch Ferrocyanverbb. der Metalle ersetzt, welche letztere die Farbe der Bilder modifizieren. Ein Ferricyanmetall erhält man auf dem Bilde, wenn man dasselbe in eine Leg. taucht, welche Kaliumferricyanid (rotes Blutlaugensalz) und das Salz jenes Metalles enthält, welches das gefärbte Ferrocyanid liefern soll. Hierzu eignen sich die Uran-, Eisen-(Ferri-)salze, Kupfer und Molybdänsalze. Der Vorgang spielt sich nach folgender Gleichung ab, so daß einerseits Kaliumferrocyanid, andererseits Silberferrocyanid entsteht.



Das sich bildende Kaliumferrocyanid wirkt auf das vorhandene Metallsalz ein unter Bildung des färbenden Metallferrocyanides. Das unlösl. Silberferrocyanid kann das Silber nicht gegen ein anderes Metall austauschen, wenn nicht ein Lösungsmittel für dasselbe vorhanden ist (Kaliumsulfocyanid z. B.).

Tönen mit Uranferrocyanid. Leg. A: 2—3 g Kaliumferricyanid, 1000 ccm W. — Leg. B: Urannitrat 10 g, Ammonsulfocyanid 50 g, Essigsäure 10 ccm, Wasser 1000 ccm. — Die Lösungen werden zu gleichen Teilen erst beim Gebrauch gemischt. Vor dem Tönen werden die Bilder in $\frac{1}{2}\%$ Salpetersäure gebadet, um jede Spur Fixiernatron zu entfernen. — Eine durch reduzierende Wirkung der Gelatine entstehende gelblichrote Tönung des Grundes wird durch 0,2% Natriumcarbonatlösung beseitigt.

Tönen mit Ferriferrocyaniden. Wenn auf ein Silberbild eine Mischung von einer Leg. eines Ferrisalzes und von Kaliumferricyanid einwirkt, wird das Silber ganz oder teilweise durch Ferriferrocyanid ersetzt. Man erhält demgemäß ein blaues oder bläulich gefärbtes Bild. — Man benutzt eine frische Lösung von: Ferrioxalat 1—2 g, Kaliumferricyanid 1 g, destilliertes W. 100 ccm. — Mit Alkalien wird abgeschwächt. — Die tonende Verb. ist: Ferriferrocyanid: $\text{Fe}_4(\text{FeCy}_6)_3$.

Tönen mit Kupferferrocyanid. Die tonende Verb. ist für das Kupferferrocyanid Cu_4FeCy_6 . Hierbei sind organische Kupfersalze den anorganischen Kupferverbb. vorzuziehen. Man benutzt folgende Tönlösung: Cuprioxalat 4—5 g, Kaliumoxalat 40 g, Kaliumferricyanid 3—4 g, W. 1000 ccm. — Das Tönen geht hiermit sehr langsam u. wird beschleunigt mit ammoniakalischer Kupferleg.; am einfachsten wird obiger Kupferleg. genügend Ammoniak zugesetzt. Die eventuelle Tönung des Grundes wird mit verd. Kaliumhydroxyd entfernt. Die mit Kupferferrocyanid getonten Bilder sind sehr beständig.

Tönen mit Molybdänferrocyanid. Das Molybdänferrocyanid ist von schwarzbrauner oder rotbrauner Farbe, je nachdem es aus neutralen oder sauren Legg. gefällt wird. Man benutzt zum Tönen eine verd. Leg. von Ammoniummolybdat in Oxalsäure mit 3—4% Kaliumferrocyanid.

Färbungen durch Substitution eines Metalles durch ein anderes im Ferrocyanid des Bildes. Urantonungen werden in Grün u. Blau umgewandelt durch folgende Lösung: 1 g Ferrichlorid, 1 g Citronensäure, 1000 ccm W.

Ferriferrocyanidtonung wird violett durch Eintauchen in ammoniakalische Kupferleg. etc. Die Zahl der möglichen Variationen ist eine sehr große. (Phot. Corr.; Bayr. Ind.-Gew.-Bl. 26. 529—30; Ref. G. BUCHNER.)

ARENDT.

Schluss der Redaktion: den 16. Okt. 1894.

Erschienen:

E. T. A. Hoffmann.

Sein Leben und seine Werke.

Von

Georg Ellinger.

Preis broschiert 5 M.; in Leinwandband 6 M.

Hoffmann gehört zu den deutschen Schriftstellern, deren Werke in vielen billigen Ausgaben verbreitet, **wirklich gelesen werden**; weiteste Kreise nicht nur des Inlandes, sondern auch des Auslandes erfreuen sich noch heute an den Dichtungen dieses originellen und phantasiereichen deutschen Erzählers, dessen merkwürdige Persönlichkeit, — in ihm herrschte ein jäher Übergang von trübem Schmerz zu ausschweifender Lustigkeit — dessen Lust am Geheimnisvollen und Schauerhaften sich in allen seinen Schriften widerspiegelt.

Sein Einfluß nicht nur auf Zeitgenossen, wie **Willibald Alexis** und **Gandry**, auf spätere wie **Hebbel**, **Otto Ludwig** ist nachgewiesen; für seine Einwirkung auf Musikschriftsteller und Musiker seien nur angeführt **Schumanns** Kreisleriana und in Frankreich — wo Hoffmann bekannt ist wie wenige deut-

sche Schriftsteller — Offenbachs Musik zu dem aus Hoffmannschen Erzählungen verarbeiteten Operntext.

Um Hoffmanns originelle Persönlichkeit, in den späteren Jahren sein abendliches Zusammensein mit Ludwig Devrient in der Weinstube bei Lutter & Wegner haben sich zahllose Legenden gebildet.

Ellingers Buch gibt uns das, was man jetzt mit Recht an eine Biographie als eine notwendige Forderung stellt: Schilderung der Zeit und Umgebung, eingehende Schilderung der Werke nach ihren Anlässen, Quellen und Wirkungen.

Ludwig Geiger schreibt in der „National-Zeitung“: „Das Buch zeigt die bei dem Verfasser längst anerkannten Vorzüge: **klare Auffassung, Gefälligkeit der Darstellung, Besonnenheit der Kritik.**“

Das Buch ist durch die meisten Buchhandlungen des In- und Auslandes, eventuell direkt vom Verleger zu beziehen.

Jute-Sackband,

4 fach bis 6 fach à 60 Pf. per Kilogr., 8 fach bis 11 fach à 65 Pf. per Kilogr.

Sackcordel,

gute, starke Qualität à 75 Pf. per Kilogr.

Plombenschinur

zum Zubinden der Säcke, welche plombiert werden sollen, à 100 Pf. per Kilogr.

Näh-Bindfaden

zum Zunähen der Säcke à 110 Pf. per Kilogr. liefern als Spezialität [198]

Brüder Holtzschmidt,
Braunschweig. 67.

Deutsches Schwamm-Import-Haus

J. Lorenz, Offenbach a. M.

Billigste und reellste Bezugsquelle in Schwämmen jeder Art. [158]

Muster-Sortimente 5—100 Mark.

Mit Register über ca. 5000 Artikel

Gebunden

Preis

Ab

6.

G. Arnold,
Repetitorium

Chemie.
6. Aufl. 1894.

Hamburg
Leopold Voss.

Kurzes chemisches Handwörterbuch.

Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn in Braunschweig.

(Zu beziehen durch jede Buchhandlung.)

Soeben erschien: [162]

Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie

und verwandter Theile anderer Wissenschaften.

Begründet v. **J. Liebig** u. **H. Kopp**
unter Mitwirkung von mehreren Gelehrten herausgegeben von **F. Fittica**.

Für 1889. Sechstes Heft. gr. 8. geh. Preis 10 Mk.

Platinschmelze und Platinaffinerie

der Tentelew'schen chemischen Fabrik bei St. Petersburg. [140]

Chemisch reines Platin in Barren, Blech, Draht (hart oder weich), Tiegel, Schalen Konzentrationsgefäße für Schwefelsäure und sonstige Geräte, auch nach Zeichnung.

Platinbruch wird in Zahlung genommen. — Adresse:

Tentelew'sche chemische Fabrik, St. Petersburg.

„Universal“-Knet- und Misch-Maschine.

Patent Werner-Pfleiderer.

[93]



Schutzmarke.

Beste Maschine für alle in der chemischen, pharmazeutischen und keramischen Industrie vorkommenden Mischungen, Knetungen, Malazierungen, Incorporierungen, Emulsionen etc.

Ferner Spezialitäten:

Walzwerke, Pressen, Pillenmaschinen, Siebmaschinen etc.

Werner & Pfeiderer,

Cannstatt — Berlin — Wien — Paris — London.

Pa. Referenzen. Patente in allen Ländern.

72 nur höchste Auszeichnungen. Chicago 1893: 2 Medaillen, 6 Diplome.

Prospekte gratis und franco. Versuche werden kostenlos vorgenommen.

Central-Blatt.

Vollständiges Repertorium

für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie.

Redaktion: Professor Dr. Rudolf Arendt
in Leipzig-Gohlis, Sidonienstrasse 7, I.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Dr. G. BODLÄNDER in Clausthal i/H. — Dr. E. FROMM in Freiburg i. B. — Dr. HEFELMANN in Dresden. — Prof. Dr. JANBEK in Agram. — Dr. RICH. JOS. MEYER in Berlin. — Dr. F. MUHLERT in Prag. — Prof. Dr. W. NERNST in Göttingen. — Prof. Dr. F. NIES in Hohenheim. — Prof. Dr. R. SACHSSE in Leipzig. — Dr. A. SAUER in Heidelberg. — Dr. V. WACHTER in Nördlingen. — Dr. A. WIETOL in St. Petersburg.

Verlag von LEOPOLD VOSS in HAMBURG, Hohe Bleichen 34.

LXV. Jahrgang (IV. Folge. VI. Jahrgang) Band II.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände.

Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben. Preis des Bandes 30 Mark.

Inhalt: Physiologische Chemie. G. Clautriau, Der Stickstoff in den Mohnkapseln 793; Über die Alkaloide in einigen Samen 793. — Julius Pohl, Die giftigen Bestandteile der *Oenanthe crocata* etc. 793. — Brown-Séguard u. D'Arsonval, Die Giftigkeit der Expirationsluft 794. — A. Lübbert u. R. Peters, Die Giftigkeit der Expirationsluft 794. — Emilio Cavazzani, Methode zur Abscheidung des Eiweißes aus dem Blute 794. — J. Seegen, Zuckerverbrauch im arbeitenden Muskel 795. — W. D. Bigelow und C. C. Hamilton, Der Einfluss von Alaun etc. auf die Verdaulichkeit von Brot 795. — Ch. Richet, Bildung des Harnstoffs durch die Leber 796. — Kaufmann, Ort der Bildung des Harnstoffs im Tierkörper 796. — S. Lang, Die Umwandlung des Acetonitrils etc. im Tierkörper 796. — W. Pascheles, Die Umwandlung der Cyanverbb. im Tierkörper 797. — J. Brandl, Die Manacawurzel 797. — Friedrich Krüger, Der Calciumgehalt der Leberzellen des Rindes etc. 798; Der Schwefel- und Phosphorgehalt der Leber- und Milzzellen etc. 798. — H. Weiske, Die Wirkung einer Beigabe von Calcium-, Strontium-, resp. Magnesiumcarbonat zu einem kalkarmen, aber phosphorsäurereichen Futter auf den tierischen Organismus etc. 799.

Agrikulturrechemie. Julius Stoklassa, Die Stickstoffverluste im Stallmist etc. 800. — Paul Wagner, Thomasschlacke 801. — Robert Sachsse und Arthur Becker, Die Wirkung des Kalkes auf die Flockung verschiedener Böden 802. — R. H. Wilson, Zusammensetzung von fünf Moorböden von Süd-Lincolnshire 802. — H. Joulie, Die Zusammensetzung und die Nährstoffbedürfnisse der Cerealien 802; Die Zusammensetzung und die Nährstoffbedürfnisse des Weizens 802. — Ulbricht, Der Wirkungswert der Knochenphosphorsäure 803; Wirkung der Kalkerde und Magnesia in Mergeln etc. 803. — A. Petermann, Düngungsversuche mit Kalisalzen zu Zuckerrüben etc. 803. — Backhaus, Forschungen auf dem Gebiete der Milchviehhaltung 804. — W. Schmitz-Dumont, Futterwert einiger Walddpflanzen 804.

Mineralogische und geologische Chemie. H. A. Miers, Einige Anomalien im Wachstum der Alaunkrystalle 805. — Thomas Montgomery Lightfoot, Eine Unters. über das chemische Verhalten des Arsenkieses 806. — H. Ries, Künstliche Krystalle von Zinkoxyd 806. — S. L. Penfield, Krystallformen des Hederits 806. — J. F. Kemp, Notiz über Leucit aus Sussex County 807. — S. L. Penfield u. J. C. Minor jun., Chemische Zusammensetzung des Topases etc. 808. — G. F. Kunz, Topas von Texas etc. 810. — A. P. Coleman, Antholith von Elzivir 810. — L. V. Pirsson, Phonolithische Gesteine aus den

Black Hills 810. — W. Lindgren, Ein goldführendes Konglomerat jurassischen Alters aus der Sierra Nevada 811. — L. A. Thurston, Die neueste Eruption des Kilaua 811. — R. Zalosiecki, Über terpenartige Kohlenwasserstoffe im Erdöle 811; Zur Frage nach der Säurebildung in Erdölen 811. — W. Libbey jun., Über die Gase des Kilaua 812. — C. Maltézos, Über Feuerkugeln etc. 812.

Analytische Chemie. Alex Classen, Quantitative Analyse durch Elektrolyse 812. — B. Reinitzer, Beiträge zur Maßanalyse 818. — Hanns Freiherr v. Jüptner, Zur gewichtsanalytischen Bestimmung des Phosphors etc. 813. — C. Glaser, Maßanalytische Bestimmung der wasserlöslichen Phosphorsäure in Superphosphaten nach Kalmann und Meissels 814. — Ch. O. Curtman, Die Vorteile etc. der Bettendorfschen Arsenprobe 814. — F. Kratschmer u. E. Wiener, Grundzüge einer neuen Bestimmungsmethode der Kohlensäure in der Luft 814. — P. L. Aslanoglou, Bestimmung von Carbonaten etc. in Gemischen 815. — Hanns Freiherr v. Jüptner, Bestimmung des Eisens in Erzen etc. 815. — H. K. Bamber, Zur Analyse von Stahl 815. — Matteo Spica, Neue Methode zur maßanalytischen Bestimmung des Kupfers 815. — D. Vitali, Verschiedenes Verhalten des Atropins und Strychnins bei der Vitali'schen Reaktion 816. — Jorissen, Bestimmung minimaler Mengen fremder Substanzen in Spirituosen 816. — Lescoeur, Milchanalyse 816. — J. Wauters, Zur Butterprüfung 816. — Spinette, Bestimmung des Schmelz- und Erstarrungspunktes von Fetten 816. — C. Violette, Mitteilungen über Butter etc. 817. — J. Wauters, Das Saccharin, seine Verwendung zum Süßen des Bieres etc. 818. — Louis Delaye, Vollständige Analyse des Weines 818. — Oechsner de Coninck, Bestimmung des Harnstoffs 818. — Allein und Gaud, Neue Zuckerbestimmungsmethode etc. 818. — v. Schroeder, A. Bartel, W. Schmitz-Dumont, Über Zuckerbestimmung und über die Zuckergehalte der Gerbmaterialeien etc. 819.

Technische Chemie. J. Moritz, Kritische Besprechung des Materials zur Wein-statistik für 1892 820. — G. v. Georgievics, Über den Einfluß der Struktur der Gespinnstfasern auf die Aufnahme von Farbstoffen 821. — A. Riche u. G. Halphen, Neue Unters. über Petroleum 822. — G. v. Georgievics, Über das Wesen des Färbeprozesses 822. — G. A. Le Roy, Die Entwicklung des latenten Bildes in der Photographie durch alkalische Hyperoxyde 824. — Patente 824.

Namenregister.

Allein 818.	Georgievics, G. v. 821.	Lindgren, W. 811.	Sachse, R. 803.
D'Arsonval 794.	822.	Lübbert, A. 794.	Schmitz-Dumont, W.
Aslanoglou, P. L. 815.	Glaser, C. 814.	Maltézos, C. 812.	804. 819.
Backhaus 804.	Halphen, G. 822.	Miers, H. A. 805.	Schroeder, v. 819.
Bamber, H. K. 815.	Hamilton, C. C. 795.	Minor jun., J. C. 808.	Seegen, J. 795.
Bartel, A. 819.	Jorissen 816.	Moritz, J. 820.	Spica, M. 815.
Becker, A. 802.	Joulie, H. 802.	Pascheles, W. 797.	Spinette 816.
Bigelow, W. D. 795.	Jüptner, H. Frhr. v.	Penfield, S. L. 806.	Stoklass, J. 800.
Brandl, J. 797.	813. 815.	808.	Thurston, L. A. 811.
Brown-Séguard 794.	Kaufmann 796.	Petermann, A. 803.	Ulbricht 803.
Cavazzani, E. 794.	Kemp, J. F. 807.	Peters, R. 794.	Violette, C. 817.
Classen, A. 812.	Kratschmer, F. 814.	Pirsson, L. V. 810.	Vitali, D. 816.
Clautriaux, G. 793.	Krüger, F. 798.	Pohl, J. 793.	Wagner, P. 801.
Coleman, A. P. 810.	Kunz, G. F. 810.	Reinitzer, B. 813.	Wauters, J. 816. 818.
Coninck, O. de 818.	Lang, S. 796.	Riche, A. 822.	Weiske, H. 799.
Curtmann, C. O. 814.	Lescoeur 816.	Richet, C. 796.	Wiener, E. 814.
Delaye, L. 818.	Libbey jun., W. 812.	Ries, H. 806.	Wilson, R. H. 803.
Gaud 818.	Lightfoot, T. M. 806.	Roy, G. A. Le 824.	Zalosiecki, R. 811.

Alleinige Inseraten-Annahme
bei Rudolf Mosse
Annoncen-Expedition
für sämtliche Zeitungen
Deutschlands u. d. Auslandes.

Hamburg, Berlin, Breslau, Chemnitz, Cöln a. Rh., Dresden, Frankfurt a. M., Leipzig, Magdeburg, Mannheim, München, Nürnberg, Prag, Stuttgart, Wien, Zürich, London.

Anzeigen.

Inserations-Gebühren
für die

60 mm breite Petitzeile
20 Pfennige.

Platinschmelze und Platinaffinerie

der Tentelew'schen chemischen Fabrik bei St. Petersburg.

Chemisch reines Platin in Barren, Blech, Draht (hart oder weich), Tiegel, Schalen. Konzentrationsgefäße für Schwefelsäure und sonstige Geräte, auch nach Zeichnung.

Platinbruch wird in Zahlung genommen. — Adresse:

Tentelew'sche chemische Fabrik, St. Petersburg.

[140

Physiologische Chemie.

G. Clautriau, *Der Stickstoff in den Mohnkapseln*. Die Alkaloide, welche während des Reifens der Mohnkapseln verschwinden, dienen nicht zur Bildung der Proteinstoffe. Vf. schließt dies aus Bestimmungen des Stickstoffes, der in Form von Proteinstoffen, Nitraten und Alkaloiden, einerseits in frisch nach dem Verblühen abgeschnittenen Mohnkapseln sich findet, andererseits in solchen Mohnkapseln, welche nach dem Abschneiden bis zur Reife in destilliertem W. gestanden haben. Der organisch gebundene Stickstoff zeigt sogar gegen Ende der Vegetationsperiode eine Abnahme. (Bull. soc. belge de Microsc. 18. 80; Chem.-Ztg. Rep. 237.) FROMM.

G. Clautriau, *Über die Alkaloide in einigen Samen*. Bei verschiedenen Samen sind die Alkaloide an verschiedenartigen Stellen lokalisiert. Die Alkaloide sind zur Keimung und Entwicklung der Pflanzen nicht erforderlich, so keimt und entwickelt sich z. B. *Datura Stramonium* ganz normal, wenn auch die Samenschale u. mit ihr die Alkaloide völlig entfernt werden. In den jungen Keimlingen treten indessen nach kurzer Zeit von neuem Alkaloide auf, und Vf. nimmt daher an, daß dieselben als Nebenprodd. bei der Verteilung der Reserveproteinstoffe entstehen und vielleicht als Schutzmittel gegen Tierfraß dienen. (Ann. soc. belge de Microsc. 18. 35; Chem.-Ztg. Rep. 236.) FROMM.

Julius Pohl, *Die giftigen Bestandteile der Oenanthe crocata und der Cicuta virosa*. I. *Oenanthe crocata*. Die Pflanze kommt nicht in Deutschland wild, wohl aber in England, Frankreich, den Niederlanden, an vereinzelten Stellen in Italien in Sumpfigenden und an Wasserläufen in größeren Beständen vor. Das Gift ist vorzugsweise in dem Rhizom. Die Vergiftungserscheinungen bestehen der Hauptsache nach aus Anfällen von klonischen Krämpfen, die schließlich unter allgemeiner Erschöpfung durch Atemstillstand zum Tode führen. *Oenanthotoxin*. Diese durch Extraktion der Wurzeln mit A. dargestellte Substanz bildet eine dunkelbraune, homogene, selbst in dünner Schicht nur schwer trocknende, harzähnliche Substanz, die einen eigentümlichen, kaum mehr an die Mutterpflanze erinnernden Geruch besitzt. Da eine weitere Trennung dieses Prod. in einzelne Bestandteile nicht gelang, und da bei den verschiedenen Darstellungen immer wieder analytisch gleich zusammengesetzte Präparate erhalten wurden, so ist es wahrscheinlich, daß in diesem Körper, wenn er auch nur amorph erhalten wurde, doch eine einheitliche Substanz vorlag. Die aus der Analyse berechenbaren Formeln waren $C_{17}H_{23}O_5$ oder $C_{18}H_{25}O_{10}$. Vom lufttrockenen Oenanthotoxin genügen für den Frosch wenige Milligramme, um nach $\frac{1}{2}$ —1 Stde. heftige u. tödliche, ganz mit dem Pikrotoxinbild übereinstimmende Krämpfe zu bewirken.

Dasselbe Verf. wie bei dem Oenanthotoxin benutzte Vf. auch zur Darst. des *Cicutovins*. Die schließlich erhaltene Substanz stimmte in ihren Eigenschaften ganz mit den Angaben von BÖHM überein. Das Cicutotoxin hat einen etwas höheren C-Gehalt, als das Oenanthotoxin (69,06% gegen 66,45% bei dem Oenanthotoxin). Es unterscheidet sich ferner von diesem durch die etwas größere Löslichkeit in Alkali u. durch die Schwierigkeit, beim Trocknen fest zu werden. Doch möchte Vf. hieraus

noch keinen endgültigen Schluss auf die chemische Verschiedenheit beider Substanzen ziehen, da es doch möglich ist, daß diese Unterschiede noch auf die Ggw. geringer Mengen von Verunreinigungen zu beziehen sind. (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. 34. 258—67. 4/10. Prag. Pharmakol. Inst. d. deutschen Univ.) SACHSSE.

Brown-Séquard u. D'Arsonval, *Die Giftigkeit der Expirationsluft*. Vff. haben ihre älteren Verss. (88. 288; 89. I. 609) wieder aufgenommen, wobei sie, entgegen den negativen Resultaten von LEHMANN u. JESSEN (90. II. 14) u. a., abermals die Existenz eines giftig wirkenden Körpers feststellen konnten. Die Versuchsanordnung war ähnlich wie früher. Sechs glockenartige Behälter mit je einem Versuchstiere sind so hintereinander geschaltet, daß die Luft von 1 nach 2, von da nach 3 u. a. w. gelangen muß. Aus dem 6. Käfig wurde die Luft in einen 7. gepumpt, mußte aber vorher zwei mit Schwefelsäure gefüllte Cylinder durchstreichen, um von den schädlich wirkenden Stoffen der Expirationsluft befreit zu werden. Die in der Expirationsluft enthaltene CO_2 , die nach einigen Forschern das allein giftig wirkende Agens sein soll, ging ungehindert durch die Schwefelsäure. Es wurden nun folgende Erfahrungen gemacht: Junge Kaninchen gingen im Käfig 5 und 6 meist in 3—4 Tagen zu grunde. Im 4. Käfig hielten sich die Tiere etwa eine Woche, einige Tage später endeten die Tiere im 3. Käfig, während jene der Käfige 1 und 2 sehr lange am Leben blieben. Der CO_2 -Gehalt stieg im 6. Käfig auf etwa 4—6%. Trotzdem blieb das Tier des 7. Käfigs, ebenso wie dasjenige des 8. Käfigs, das die Abluft der Exkremente empfangt, am Leben. (Arch. de physiol. 6. 113; Centr.-Bl. f. Physiol. 8. 428—29. 22/3.) SACHSSE.

A. Lübbert u. R. Peters, *Die Giftigkeit der Expirationsluft*. Nach den Verss. von RAUER (93. II. 868) beruht die Giftigkeit der Expirationsluft nicht, wie man bisher angenommen, und wie die Verss. von BROWN-SÉQUARD (88. 288; 89. I. 609) und MERKEL (92. II. 656) zu beweisen schienen, auf einem besonderen Giftstoff in derselben, sondern auf ihrem CO_2 -Gehalte. Als bisherige Anhänger der Anthrotoxintheorie haben Vff. die Verss. RAUER's wiederholt und modifiziert, um mit absoluter Sicherheit zu erweisen, daß tatsächlich die organische Substanz mit Bestimmtheit nicht als wirksames Prinzip anzusehen ist. Die Verss. ergaben zunächst, daß das den Tod der Versuchstiere (Meerschweinchen) bedingende Agens aus der Expirationsluft durch Natronkalk entfernt werden kann. Dadurch wird freilich das Vorhandensein einer giftigen organischen Substanz in der Expirationsluft noch nicht vollständig ausgeschlossen, da die Möglichkeit vorliegt, daß diese unbekannte Substanz ebenfalls von Natronkalk zurückgehalten werden könnte.

Um nun definitiv zu beweisen, daß ein organischer Körper die Giftigkeit der Ausatemungsluft weder für sich allein, noch im Verein mit anderen Faktoren bedinge, wandten die Vff. eine Methode an, welche die Expirationsluft sicher von jeder Art organischer Stoffe befreien mußte. Zu diesem Zweck wurden wieder wie bei den früheren Verss. mehrere mit Meerschweinchen besetzte Glaskäfige zusammengekoppelt, zwischen dem letzten und den drei übrigen Käfigen aber ein Rohr mit glühendem Kupferoxyd eingeschaltet. Die durch das ganze System hindurchgesaugte Luft pasierte also zunächst die drei ersten Käfige und nahm die Ausatemungsluft der dort befindlichen Tiere auf, ging dann durch das glühende Kupferoxyd und endlich, von aller organischen Substanz befreit, u. nachdem sie durch einen Kühler auf die nötige Temperatur abgekühlt, trat sie in den vierten Käfig. Der Erfolg war, daß das Tier in diesem vierten Käfig nach 24 Stunden starb, und damit dürfte wohl die Theorie von dem organischen Giftstoff in der Expirationsluft für immer beseitigt sein. (Pharm. Centr.-H. 35. 541—48. 20/9.) SACHSSE.

Emilio Cavazzani, *Methode zur Abscheidung des Eiweißes aus dem Blute*. Die bisherigen Methoden zum Enteiweißen des Blutes haben dem Vf. bei seinen Unters-

über die Glucose u. den Harnstoff im Blute keine ganz zufriedenstellenden Resultate gegeben. Er schlägt daher das folgende Verf. vor. Man bringt 200 ccm W. in eine Porzellanschale und setzt 20—30 ccm Blut zu. Dann läßt man in die Schale 5 bis 6 Tropfen eines Gemisches fallen, das aus 10 Tln. Essigsäure (D. 1,040) und 1 Tl. Milchsäure besteht. Man bringt die Schale dann über eine Flamme u. erhitzt zum Sieden. Die Lsg. verliert rasch die rote Farbe und nimmt eine grauliche an. In dem Augenblicke, wo das Kochen beginnt, bilden sich Flocken. Die Fl. klärt sich rasch. Man läßt 8—10 Minuten kochen und filtriert, wobei man ein ganz klares Filtrat erhält. Man preßt den Rückstand auf dem Filter etwas aus und wäscht mehrmals mit sd. W. Die verschiedenen Filtrate werden vereinigt u. eingedampft. Während des Eindampfens scheiden sich manchmal noch einige Flocken von Eiweiß ab, die ebenfalls filtriert werden. Zuweilen klärt sich die Fl. beim Aufkochen nicht, namentlich dann, wenn man etwas zu viel von dem Gemisch von Essigsäure und Milchsäure zugesetzt hat. Es genügt dann, ein Paar Krystalle Soda zuzusetzen, um den Überschuß abzusättigen. (L'Orosi 17. 265—66. August.) SACHSSE.

J. Seegen, *Zuckerverbrauch im arbeitenden Muskel*. Vf. kritisiert die Arbeit von CHAUVEAU und KAUFMANN (87. 1222) über diesen Gegenstand. Die Genannten haben aus der Differenz zwischen dem Zuckergehalt des in eine Muskelpartie einströmenden und des aus dieser Muskelpartie ausströmenden Blutes geschlossen, daß der Blutzucker das Material für die Muskelarbeit ist. Wie Vf. bereits früher ausführlich besprochen und durch Versuche belegt hat, ist die Grundlage, auf welche CHAUVEAU seine Verss. aufbaut, hinfällig. Die Differenz zwischen arteriellem und venösem Blute, die CHAUVEAU sowohl für die Ruhe als für die Arbeit gefunden hat, fällt noch vollständig in die Fehlergrenzen, und man braucht von einem und demselben Blute nur mehrere Analysen zu machen, um sich zu überzeugen, daß man Differenzen erhält, die jenen von CHAUVEAU zwischen den beiden Blutarten gefundenen ganz oder nahezu gleich sind. Vf. will indes einmal von diesen Einwendungen absehen, die von CHAUVEAU gefundenen Zahlen der Blutdifferenz für vollgültig ansehen und den Zuckerverbrauch eines Tieres auf dieser Grundlage berechnen. Vf. findet so, daß ein 40 kg schwerer Hund, der ca. 16 kg Muskel (40%) besitzt, in 24 Stunden verbrauchen würde: in der Ruhe 840 g Zucker, in der Arbeit 3230,4 g Zucker. Um diesen Zuckerbedarf aus Fleischnahrung zu gewinnen, müßte der ruhende Hund täglich 2,1216 kg Fleisch, der arbeitende 9,6968 kg Fleisch als Nahrung erhalten. Das und andere sind aber Zahlen, die mit den Erfahrungen, die bei ausschließlicher Fleischnahrung gemacht sind, im grellsten Widerspruche stehen. (Centr.-Bl. f. Physiol. 8. 417—22. 22/9.) SACHSSE.

W. D. Bigelow und C. C. Hamilton, *Der Einfluss von Alaun, Aluminiumhydroxyd und Aluminiumphosphat auf die Verdaulichkeit von Brot*. Es bestehen Meinungsverschiedenheiten darüber, ob Alaun als solches die Verdaulichkeit des Brotes verringert, und ob das Aluminiumhydroxyd, welches sich aus alauhaltigen Backpulvern bildet, gleichfalls schädlich ist; auch über den Einfluss des Aluminiumphosphats, welches sich durch Wechsellagerung des Alauns mit den l. Phosphaten des Mehls bildet, auf die Verdauung des Brotes sind die Ansichten nicht geklärt. Bei Brot aus zusatzfreiem Mehl ergaben die nach den verschiedenen bekannten Methoden angestellten Verdauungsversuche übereinstimmend eine Verdauung von etwas über 93% des Gesamteiweißes. Bei Zusatz von Alaun zum Mehl wurde eine Verringerung der Verdaulichkeit beobachtet, als nur Pepsinlg. als Verdauungsflüssigkeit angewandt wurde; dagegen wird eine fast ebenso große Menge des Eiweißes verdaut wie ohne Alaunzusatz, wenn nach dem Pepsin auch noch Pankreatin verdauend einwirkt; die Magenverdauung wird also durch Alaun verringert, aber das im Magen unverdaut gebliebene wird durch die Pankreasflüssigkeit verdaut, so daß nicht mehr

von dem Eiweiß unverdaut bleibt, als bei Abwesenheit von Alaun. Ähnliches ergab sich bei Zusatz von Aluminiumhydroxyd zum Mehl; doch zeigte sich hier eine wenn auch geringe Vermehrung des unverdauten Eiweißes im Vergleich zum thonerdefreien Brot auch nach der Einw. der Pankreasflüssigkeit. Einen stärker störenden Einfluss auf die Verdaulichkeit des Brotes übt ein Zusatz von Aluminiumphosphat zum Mehl; Mengen von Thonerdephosphat, wie sie häufig im Brot angetroffen werden, das mit Alaunbackpulver bereitet wird, bewirken, daß 10–12% von dem Eiweiß unverdaut bleiben, das bei Ggw. der äquivalenten Menge Alaun oder Aluminiumhydroxyd verdaut wird. (J. Amer. Chem. Soc. 18. 587–97. Sept. U. S. Department of Agriculture.)

BODLÄNDER.

Ch. Richet, *Bildung des Harnstoffs durch die Leber*. Frische, ausgewaschene Hundeleber enthält gewöhnlich nur 0,2‰ Harnstoff. Wird ein Leberstück aseptisch im Brutofen bei 38° 4 Stunden lang aufbewahrt, so steigt der Harnstoffgehalt bis auf 0,8‰, was auf eine reichliche Bildung von Harnstoff in den überlebenden Leberzellen hindeutet. (Cr. Soc. de Biologie 1894. 368; Centr.-Bl. f. Physiol. 8. 434. 22/9.)

SACHSSE.

Kaufmann, *Ort der Bildung des Harnstoffs im Tierkörper*. Vf. fand Gehirn, Milz, Muskeln und vorzüglich Leber immer reicher an Harnstoff, als das Blut. Alle Gewebe scheinen also Bildungsstätten des Harnstoffs zu sein. Die Leber soll aber in dieser Hinsicht alle anderen Gewebe bedeutend übertreffen. (Cr. Soc. de Biologie 1894. 323; Centr.-Bl. f. Physiol. 8. 434. 22/9.)

SACHSSE.

S. Lang, *Die Umwandlung des Acetonitrils u. seiner Homologen im Tierkörper*. Nach Verfütterung von Acetonitril in Dosen von $\frac{1}{2}$ –9 ccm mit dem Futter an einen 18 kg schweren Hund trat im Harn konstant auf Eisenchloridzusatz Rotfärbung ein. Dieselbe beruhte nicht ausschließlich auf der Anwesenheit von Essigsäure, sondern auch auf der Ggw. von Rhodanammonium. Vergiftungserscheinungen wurden nur dann beobachtet, wenn mehr als 5 ccm Acetonitril gereicht worden waren; sie bestanden nur in heftigem Erbrechen, das aber bald aufhörte. Auch im Harn der Kaninchen war stets die Rhodanreaktion nachweisbar. Das Auftreten von Thiocyan säure kann nur so gedeutet werden, daß eine Spaltung zwischen den beiden C-Atomen des Acetonitrils stattfindet und die abgespaltene CN-Gruppe eine Paarung mit dem Schwefelwasserstoffrest SH eingeht. Die abgespaltene CH_3 -Gruppe erscheint im Harn als Ameisensäure, deren Menge in dem Harn nach Verabreichung von Acetonitril wesentlich gegen normal vermehrt erscheint.

Propio-, Butyro-, Capronitril, an Tiere in kleinen Dosen verfüttert, führten ebenfalls konstant zum Auftreten von Thiocyan säure im Harn. Die Umwandlung des restierenden Alkyls in eine Fettsäure von gleich viel C-Atomen konnte für diese Verbb. nicht nachgewiesen werden; eine vermehrte Ausscheidung von Ameisensäure fand jedoch nicht statt. Wie aus anderen Beobachtungen wahrscheinlich wird, besitzt der Organismus gegenüber der Äthyl-, Propyl- und Butylgruppe ein höheres Oxydationsvermögen als gegenüber der Methylgruppe. Dabei erwiesen sich diese Körper als heftige Gifte. Auch nach Verfütterung des Anfangsgliedes der Nitrilreihe, der Blassäure, konnte der Nachweis von Thiocyan säure im Harn erbracht werden. Die Schwierigkeit, genügend große Dosen dieser giftigen Substanz beizubringen, wurde leicht durch wiederholte Darreichung kleiner, nicht toxischer Gaben überwunden.

Quantitative Bestimmungen der Thiocyan säure im Harn zeigten, daß die Ausscheidung derselben 16–24 Stunden nach der Einverleibung beginnt. Die Hauptmengen der ausgeschiedenen Thiocyan säure erschienen am 2. und 3. Tage im Harn. dann klingt die Ausscheidung allmählich ab. (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. 34. 247–58. 4/10. Prag. Pharmakol. Inst. d. deutsch. Univ.)

SACHSSE.

W. Pascheles, *Die Umwandlung der Cyanverbindungen im Tierkörper*. Die von LANG (s. d. vorst. Ref.) beobachtete Thatsache, daß die in den tierischen Organismus eingeführten Nitrile mit Einschluss der Blausäure die Ausscheidung von Rhodanverbindungen nach sich ziehen, veranlaßte den Vf., festzustellen, mit welchen Mitteln es dem lebenden Organismus gelingt, die hineingelangende Blausäure unschädlich zu machen. Zu diesem Zweck wurden bei sonst dem lebenden Körper möglichst analogen Bedingungen zunächst überlebende und abgetötete Gewebe mit Cyannatrium zusammengebracht und nach einer bestimmten Zeit die unverändert gebliebene Blausäure zurückbestimmt. Zuerst wurden Muskel und Rindsleber der Einw. von Cyannatrium unterworfen. Beide haben nach den Versuchen die Fähigkeit, bei nativer (schwach alkal.) Rk. einen Teil des Cyannatriums umzusetzen, und zwar die Leber in stärkerem Maße, als der Muskel. Die Rk. vollzieht sich selbst bei 0°, wenn auch viel langsamer, als bei Lebenswärme. Daß dabei das Cyanid durch S-Anlagerung in Rhodanid übergeht, scheint durch die charakteristische Rk. auf Rhodan sichergestellt. Auch bei der Einw. von nativem und gefällttem Eiweiß auf Cyannatrium erfolgt Rhodanbildung.

Bei der Einwirkung der Eiweißkörper auf Cyanide spielt der locker gebundene Schwefel eine wesentliche Rolle, wie aus folgenden Verss. hervorgeht. Bekanntlich bilden Eiweißstoffe bei Überführung in Albuminat in der Wärme durch Abspaltung von locker gebundenem S merkliche Mengen von Schwefelalkali. Die gereinigte Albuminatsubstanz ist somit frei von locker gebundenem Schwefel. Andererseits erfolgt bei der Darst. von Acidalbumin, falls nur jede Einw. von stärkerem Alkali, namentlich in der Wärme, vermieden wird, keine Abspaltung von Schwefel. Dasselbe muß also den leicht abspaltbaren S noch enthalten. War nun die Einwirkung des Eiweißes auf das Cyanid durch den Gehalt an locker gebundenem Schwefel bedingt, so mußte das Acidalbumin auf Cyannatrium noch Rhodan bildend wirken, während bei dem Albuminat dies nicht mehr der Fall war. Der Vers. bestätigte diese Erwartung. Auch Cystin kann Cyan in Rhodan umwandeln. (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. 34. 281—88. Prag. Pharmak. Inst. d. deutsch. Univ.) SACHSSE.

J. Brandl, *Die Manacawurzel*. Die Manacawurzel stammt von Brunfelsia Hopeana Beuth, einem 3—4 Fuß hohen Strauch, der zu den Salpiglossideen gehört, einer Gruppe, die neuerdings den Solanaceen angeschlossen worden ist, und der in dem äquatorialen Amerika, namentlich in Brasilien, weit verbreitet ist. Diese Pflanze dient schon lange als Heilmittel und wird wieder in neuerer Zeit als höchst wirksames Antisymphiliticum und gegen Skrophulose und Rheumatismus empfohlen. Die bisher umfassendste Arbeit, die diese Droge in botanischer u. chemischer Beziehung gefunden hat, ist von LENARDSON (85. 11) ausgeführt, der daraus ein Alkaloid, *Manacin*, darstellte. Wegen der verschiedenen Lücken, die dennoch die Kenntnis über die Manaca darbietet, unternahm Vf. die Unters. neuerdings, wobei teils die Droge, teils das Fluidextrakt benutzt wurde.

Eine krystallinische Substanz konnte Vf. ebenfalls nicht erhalten. Aus dem wss. Extrakt konnte nur ein gelbbraunes, äußerst hygroskopisches Pulver erhalten werden, für das Vf. den Namen Manacin beibehält, und das eine der Formel $C_{27}H_{33}N_2O_{10}$ entsprechende Zus. besitzt. Daneben wurde noch eine zweite Substanz in stark lichtbrechenden, kugligen Gebilden, ähnlich den Leucinkugeln, erhalten, die Vf. *Manacein* nennt, und der die Formel $C_{14}H_{25}N_2O_9$ zukommt. Das Manacein sieht weiß aus. Während das Manacin in wss. Lsg. schwach sauer reagiert, ist die Rk. der wss. Lsg. des Manaceins neutral. Durch W., durch erhöhte Temperatur oder zu langes Erwärmen der wss. Lsg. zerfällt das Manacin, wobei Manacein und geringe Mengen einer harzigen und einer fluoreszierenden Substanz auftreten.

Das Manacin wie das Manacein verhalten sich Reagenzien gegenüber genau so,

wie das von LENARDSON dargestellte Manacin, Charakteristisch für das Manacein ist die Schwerlöslichkeit in k. A. u. die Ausscheidung beim Erkalten der gesättigten h. Leg. in der erwähnten Kugelform. Neben dem Manacin kommt schon in der ursprünglichen Droge eine fluoreszierende Substanz vor, die auch schon von LENARDSON beschrieben wurde. Dieselbe krystallisiert und ist identisch mit dem Äskuletin. Löst man gasförmige Salzsäure auf eine alkoh. Leg. von Manacein einwirken, so erfolgt eine Spaltung, u. man erhält neben einer huminartigen Substanz Valeriansäure.

Bei subkutaner Injektion von 2—5 mg Manacin in Frösche tritt Beschleunigung der Respiration auf, u. zugleich werden Muskelzuckungen am Kopfe u. den vorderen Extremitäten bemerkbar, die sich allmählich über den ganzen Körper ausdehnen. Das Muskelzittern hört endlich ganz auf, das Herz bleibt etwa eine Stunde nach Injektion von wenigen mg in Diastole stehen, u. sehr bald wird dann eine eigentümliche Starre bemerkbar, die genau wie das Muskelzittern zunächst die vorderen Extremitäten befällt. Das Muskelzittern wird durch Erregung der motorischen Nerven hervorgerufen. Bei Säugetieren erscheint als erstes Symptom der Vergiftung selbst bei Anwendung nicht letaler Dosen zunächst ein eigentümliches Kopfschütteln, zu dem sich alsbald raschere Zuckungen einzelner Gesichtsmuskeln gesellen; Kot- u. Harnentleerungen folgen, die Atmung ist beschleunigt und unregelmäßig, das Muskelzucken ist am ganzen Körper zu bemerken. Dann folgen den Muskelzuckungen Anfälle von allgemeinen Krämpfen, während denen die Atmung still steht. Nach 5—6 derartigen Anfällen bleibt die Atmung endlich dauernd stehen. Bei allen Tieren ist auffallend rasche Muskelstarre zu beobachten.

Der Blutdruck erfährt nach Einführung kleiner Mengen Manacin eine Steigerung. Dabei tritt eine starke Sekretion der Speichel- u. Thränendrüsen auf, u. in mäßigen Zeitabschnitten erschüttern krampfartige Zuckungen das Tier. Mit dem höchsten Stande des Blutdruckes haben die Zuckungen auch die größte Intensität erreicht. Die Form der Krämpfe läßt es außer Zweifel, daß dieselben zentralen Ursprunges sein müssen, und zwar geht aus den Versuchen hervor, daß das Rückenmark den größten Anteil an dem Zustandekommen derselben beansprucht. Durch Atropin kann man die durch Manacin verursachte Erregung der Thränen-, Speichel- u. Darmdrüsen aufheben. Auf der stärkeren Sekretion der drüsigen Elemente des Darmes, die durch Manacin angeregt wird, u. der dadurch bewirkten Vermehrung des Darmsaftes beruhen auch die oben erwähnten häufigen Kotentleerungen.

Das Manacein ist wie in seinen chemischen Beziehungen, so auch in seinen pharmakodynamischen dem Manacin sehr ähnlich, nur ist die Intensität seiner Wirkungen bei Säugetieren wenigstens 5—10-mal geringer. (Z. Biolog. 31. 251—92. München. Pharmak. Inst.)

SACHSSE.

Friedrich Krüger, *Der Calciumgehalt der Leberzellen des Rindes in seinen verschiedenen Entwicklungsstadien.* Der Calciumgehalt der Leberzellen erscheint am höchsten bei Kälbern u. übersteigt den der ausgewachsenen Rinder um ca. 70%. Während der Fötalzeit lassen sich zwei Maxima im Calciumgehalte wahrnehmen. Das erste fällt auf den fünften, das zweite auf den zehnten Monat der Tragzeit; zu diesen Zeiten enthalten die Leberzellen ca. 45% mehr Calcium, als bei ausgewachsenen Rindern. Das Minimum des Kalkgehaltes findet sich nach den vorliegenden Untersuchungen bei Föten von 20—30 cm Länge, ein zweites Minimum findet sich bei Föten von 60 bis 70 cm Länge. Geschlecht und Trächtigkeit beeinflussen den Calciumgehalt der Leberzellen nicht. Während der Fötalperiode sind Calcium und Eisen in bezug auf ihren Gehalt in den Leberzellen Antagonisten, d. h. beim Ansteigen des Calciumgehaltes findet ein Sinken des Eisengehaltes und umgekehrt statt. (Z. Biolog. 31. 392—99. Dorpat.)

SACHSSE.

Friedrich Krüger, *Der Schwefel- und Phosphorgehalt der Leber- und Milch-*

zellen in verschiedenen Lebensaltern. Der Schwefelgehalt der Leberzellen ist während aller Lebensperioden im Mittel nahezu gleich, ist jedoch auch bei gleich-alterigen Tieren (das verwendete Material bestand aus Rinderföten, Kälbern und erwachsenen Rindern) innerhalb gewisser Grenzen Schwankungen unterworfen. Beim Phosphor machen sich je nach der Lebensperiode in dem Gehalte gewisse Unterschiede geltend, die sich folgendermaßen charakterisieren lassen: a. am reichsten an Phosphor sind die Leberzellen der Föten, und zwar bleibt der Gehalt während der ganzen Fötalperiode im Mittel beinahe gleich; b. gleich nach der Geburt nimmt der Phosphorgehalt der Leberzellen bedeutend ab und erscheint bei erwachsenen Tieren noch niedriger, als bei Kälbern. Übrigens ist weder bezüglich des Schwefel-, noch Phosphorgehaltes das Geschlecht von Einfluß.

Der Schwefelgehalt der Milzzellen scheint bei den Föten der verschiedenen Perioden und bei erwachsenen Rindern nahezu gleich zu sein; bei Kälbern ist er ein wenig niedriger. Der Phosphorgehalt der Milzzellen ist am höchsten bei Föten, zwischen 30—60 cm, nimmt darauf bis zum Eintritt der Geburt allmählich ab, steigt nach der Geburt plötzlich wieder an u. erscheint am niedrigsten bei den erwachsenen Rindern. Auch in der Milz ist bezüglich des Schwefel- und Phosphorgehaltes das Geschlecht von keinem Einfluß.

Anschließend an diese Mitteilungen berichtet Vf. noch über den Schwefel-, Phosphor- und Eisengehalt von Menschenlebern. Nach den angestellten Unters. findet man im Mittel für den Trockenrückstand der Leberzellen erwachsener Menschen 2,41% Schwefel, 1,28% Phosphor und 0,077% Eisen, oder wenn man einen Fall, bei dem senile Veränderungen der Leber vorhanden waren, bei der Berechnung des Mittels ausschließt, 2,38% Schwefel, 1,28% Phosphor und 0,055% Eisen. In den Lebern der Neugeborenen fanden sich dagegen 3,56% Schwefel, 1,54% Phosphor und 0,314% Eisen. Bei der fettigen Degeneration der Leber scheint der Phosphor-, vielleicht auch der Schwefelgehalt der Leberzellen abzunehmen, der Eisengehalt zuzunehmen. (Z. Biol. 31. 400—12. Dorpat.)

SACHSSE.

H. Weiske, *Die Wirkung einer Beigabe von Calcium-, Strontium-, resp. Magnesiumcarbonat zu einem kalkarmen, aber phosphorsäurereichen Futter auf den tierischen Organismus, insbesondere auf die Zusammensetzung des Skelettes.* Bei den früheren Vers. hatte die Beigabe von Strontian etc. zu einem normalen Futter, bei den weiteren Vers. dagegen zu einem solchen stattgefunden, das durch erschöpfendes Extrahieren mit verd. HCl fast ganz kalkfrei, dabei aber zugleich auch nahezu frei von mineralischen Nährstoffen überhaupt gemacht worden war. Es liefs sich daher der Einwand erheben, dafs im ersten Falle wegen genügendem Vorhandensein, im zweiten dagegen aus Mangel an allen erforderlichen Nährsalzen die Resultate nicht ganz maßgebend sein konnten. Aus diesem Grunde hat Vf. noch eine dritte Reihe von Fütterungsversuchen angestellt, zu denen wiederum Kaninchen dienten. Als Futter erhielten dieselben Hafer, der bekanntlich ziemlich kalkarm ist, alle anderen Nährstoffe aber in genügender Menge enthält. Bei alleiniger Verfütterung desselben an ausgewachsene Tiere, deren Kalkbedürfnis erfahrungsmäßig sehr gering ist, dürfte der Bedarf an Kalk durch die Hafergabe wohl eben noch knapp gedeckt worden sein, wogegen dies für junge, noch im Wachstum befindliche Tiere nicht mehr der Fall ist. Das erste Kaninchen bekam zum Hafer täglich Calciumcarbonat, das zweite Calciumsulfat, das dritte Strontiumcarbonat, das vierte Magnesiumcarbonat, das fünfte erhielt keine Salzbeigabe.

Bezüglich des Körpergewichtes verhielten sich die Kaninchen sehr verschieden. Am stärksten hatte das unter Beigabe von CaCO_3 ernährte Tier zugenommen, dem-nächst kam das Kaninchen IV. (MgCO_3). Eine ähnliche Zunahme wie IV. zeigte in den ersten beiden Monaten auch III. (SrCO_3), jedoch fing das Tier in den letzten

drei Wochen an, wieder abzunehmen. Dagegen hatte das ohne jede Beigabe gefütterte Kaninchen V. sogar sehr stark abgenommen, und eine noch stärkere Gewichtsabnahme zeigte sich bei II. (CaSO_4), das bereits nach $1\frac{1}{2}$ Monaten stark abgemagert starb. Nach Schluß der Verss. wurden dann die Kaninchen getötet und in ihre einzelnen Organe zerlegt, die gewogen wurden. Vf. vereinigt diese Zahlen in einer Tabelle. Sowohl im Fleisch, als auch in der Leber und im Blute der Versuchstiere wurde der Gehalt an CaO , SrO , MgO und P_2O_5 bestimmt. Im Fleische von Kaninchen IV. (MgO) fand sich merklich mehr MgO vor, als bei den übrigen Tieren. Im Fleische von III. (SrO) war eine geringe Menge SrO bemerkbar, außerdem wurde hier ein etwas größerer Gehalt an P_2O_5 gefunden, als bei allen anderen Versuchstieren. Auch in der Leber und im Blute ließ sich SrO nachweisen.

Faßt man die bei den Verss. gewonnenen Resultate kurz zusammen, so ergibt sich nach dem Vf. folgendes: Wird an noch nicht ganz ausgewachsene Herbivoren Hafer, also ein sogen. saures und dabei kalkarmes Futter verabreicht, dessen CaO -Gehalt kaum noch ausreicht, das Kalkbedürfnis dieser Tiere zu decken, so vermag die Beigabe kohlensaurer alkal. Erden zunächst insofern günstig zu wirken, als sie die für Herbivoren schädliche saure Beschaffenheit des Futters mildern oder aufheben kann. Von den zum Hafer verfütterten Carbonaten hat das Calciumcarbonat am günstigsten gewirkt. Dieses Resultat ist, da der Kalkgehalt des Hafers sehr knapp war, wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß das Kalkbedürfnis des Tieres in diesem Falle besser befriedigt wurde. Für diese Annahme spricht zunächst der Umstand, daß die wasser- und fettfreien Skelette der unter Beigabe von MgCO_3 und SrCO_3 gefütterten Tiere ungefähr gleiche Gewichte am Schlusse des Versuches besaßen, daß sie aber nicht unerheblich weniger wogen, als das Skelett des unter Beigabe von CaCO_3 ernährten Kaninchens, trotzdem dieses Tier bei Beginn des Versuches das kleinste und leichteste war. Weiter sprechen für diese Annahme auch die Ergebnisse der Knochenanalysen, aus denen hervorgeht, daß das Skelett des Tieres I. erheblich mineralstoffreicher ist, als das Skelett der übrigen Tiere.

Gleichzeitig geht aus den Gewichten und aus der Zus. des Skeletts hervor, daß zwar nicht unerhebliche Mengen des verfütterten SrO und der MgO in das Skelett überzugehen vermögen, daß aber trotzdem eine physiologische Vertretung des CaO durch SrO oder MgO insofern nicht angenommen werden kann, als die Skelette dieser mit MgO und SrO gefütterten Tiere in ihrer Entwicklung wesentlich hinter dem Skelett des mit CaO gefütterten Kaninchens zurückblieben und sich besonders in ihrer Zus. von dem Skelett des ohne jede Beigabe ausschließlich mit Hafer gefütterten Kaninchens nicht oder doch nicht wesentlich unterscheiden.

Die vorstehenden Verss. wurden mit nahezu ausgewachsenen Tieren angestellt, deren Kalkbedürfnis kein sehr großes mehr ist. Es erschien daher zweckmäßig zur nochmaligen Prüfung der Frage, ob Strontian den Kalk im tierischen Organismus physiologisch vertreten kann, die Verss. mit ganz jungen, noch im starken Wachstum befindlichen Tieren zu wiederholen, deren Kalkbedürfnis in diesem Stadium ein so erhebliches ist, daß der Kalkgehalt des Hafers zu einer normalen Ernährung u. Körperentwicklung bei weitem nicht ausreicht. Die Ergebnisse dieser Versuchsreihe sprachen indes ebenfalls klar u. deutlich für die auf Grund der ersten Versuchsreihe ausgesprochenen Behauptungen. (Z. Biolog. 31. 421—48.) SACHSSE

Agrikulturchemie.

Julius Stoklassa, *Die Stickstoffverluste im Stallmist und deren Verminderung*. Vf. hat Aufklärung über die chemischen Prozesse, die diesen Verlusten zu Grunde liegen, gesucht. Harnstoff zers. sich, in chemisch reinem u. sterilisiertem W. gelöst,

unter Luftabschluss oder in sterilisierter Atmosphäre nicht. Die saure Rk. der anorganischen Säuren hält diese Zers. vollständig zurück. Organische Säuren, z. B. Zitronensäure, Wein- oder Äpfelsäure befördern die Zers. bei einer Konzentration der Lsg. von 1–3%. Verf. überließ ferner einen Rinderharn, dessen Gehalt an Harnstoff, Harnsäure, Hippursäure und Ammoniak ihm bekannt war, der Gärung und bestimmte den N.-Verlust. Nach 60 Tagen alkalischer Gärung zeigte sich ein Verlust von 56,7% der ursprünglichen N.-Menge.

Auch die Nitrifikation unter normalen Verhältnissen wurde im Harn verschiedenen Ursprungs beobachtet. Eine Steigerung derselben hat sich durch Zusatz von Calciumsulfat nicht eingestellt. Schon nach drei Tagen konnte in dem Harn eine Rk. auf Salpetersäure wahrgenommen werden. In einer Lsg. von reinem Harnstoff entdeckte Vf. Salpetersäure erst nach Zusatz von 3 ccm zers. Harns. Rätselhaft erscheint dem Vf. das Entstehen der salpetrigen Säure, die wahrscheinlich die Ursache für die N-Verluste aus den Amididen bildet.

Durch Einw. von neutralem Ammoniumcarbonat $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ auf eine äquimolekulare Menge Monocalciumphosphat, $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, entsteht Diammoniumphosphat, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. In W. l. Phosphorsäureanhydrid in Form von Monocalciumphosphat geht zur Hälfte des Molekulargewichtes in unl. Form, und zwar in Dicalciumphosphat, $\text{CaH}_2\text{P}_2\text{O}_7$, über.

Aus gleichen Vers. über die Wirkung von Monocalciumphosphat auf saures Ammoniumcarbonat u. von Orthophosphorsäure auf neutrales u. saures Carbonat geht hervor, daß hierbei stets das Ammoniumphosphat, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, entsteht. Vf. meint, daß Phosphorsäure ein Superphosphat zum Binden des Ammoniaks aus Stalldünger u. Düngerjauche absolut nicht zu empfehlen sei. Der Bindungseffekt ist nicht groß u. mit allzu viel Aufwand verbunden im Hinblick auf die Entstehung von unl. aus l. Phosphorsäure. (Österr.-ung. Z. Zucker-Ind. u. Landw.) 23. 525–36.) SACHSSE.

Paul Wagner, Thomasschlacke. In bezug auf die Löslichkeit der Phosphorsäure bestehen zwischen Thomasschlacken verschiedener Herkunft oft sehr bedeutende Unterschiede. Vf. hat nun die Beobachtung gemacht, daß innerhalb gewisser Grenzen eine Beziehung zwischen dem Kieselsäuregehalte der Schlackenmehle u. ihrem Löslichkeitsgrade zu bestehen scheint, dergestalt, daß die ll. Schlacke einen relativ hohen, die wl. dagegen einen relativ geringen SiO_2 -Gehalt aufzuweisen hat. Zu der gleichen Entdeckung ist unabhängig vom Vf. auch HOYERMANN gelangt. Derselbe hat zugleich den Nachweis geliefert, daß die Citratlöslichkeit der einen Thomasschlacke thatsächlich erhöht werden konnte durch Vermehrung ihres SiO_2 -Gehaltes. Einige Karren voll Sand in die glühende Thomasschlacke geworfen und mit derselben verschmolzen, erhöhen nach HOYERMANN's Vers. die Citratlöslichkeit der Thomasschlacke von 58–84°. HOYERMANN glaubt indes nicht, daß dies ein Fortschritt sein würde, da nach seiner Ansicht die Schlacke die wirksamste ist, die am meisten Ätzkalk u. am wenigsten SiO_2 enthält. Die Einwände, die HOYERMANN gegen die Ergebnisse des Vfs. macht, sind indes nicht zutreffend, wie Vf. bald näher darzuthun gedenkt. Für heute beschränkt er sich auf folgende wichtige Sätze:

Es giebt Thomasmehle, die eine Citratlöslichkeit von nahezu 100% aufweisen, u. diese Thomasmehle stehen dem Superphosphat nur wenig nach. Die Citratlöslichkeit der Thomasschlacke des Handels ist je nach ihrer Herkunft sehr verschieden. Sie sinkt von 100% auf 90, 80, 70, 60, 50, 40% herab, und in annähernd gleichem Verhältnisse sinkt auch der Düngewert der Thomasmehle. Eine der Hauptbedingungen für eine relativ hohe Löslichkeit der Thomasmehle ist ein gewisser Gehalt an SiO_2 . Sollte es sich bestätigen, daß es keine zu große Schwierigkeiten macht, eine SiO_2 -arme Schlacke in eine SiO_2 -reiche zu verwandeln und dadurch die Citratlöslichkeit derselben erheblich zu steigern, so bleibt zu prüfen, ob und in welchem Maße mit

der Erhöhung der Citratlöslichkeit auch der Wirkungswert des betreffenden Prod. sich steigert. (Chem.-Ztg. 18. 1511—12. 3/10.) SACHSSE.

Robert Sachsse u. Arthur Becker, Die Wirkung des Kalkes auf die Flockung verschiedener Böden. Vf. haben die flockende Wirkung, die der Kalk nach früheren Verss. (94. I. 299) auf den Boden hat, an verschiedenen Böden möglichst ungleicher Beschaffenheit zu bestimmen versucht. Hierbei kamen zur Anwendung: Geschiebelehm, ein sandiger Löss, ein thoniger Löss u. zwei Aulehme. Die Flockungsfähigkeit dieser Böden war eine sehr ungleiche, denn während von dem Geschiebelehm sich 94,2% flocken oder koagulieren ließen, ließ sich von den beiden Aulehmen etwa nur 1/3 koagulieren. Diese Verschiedenheit in der Flockungsfähigkeit veranlaßte die Vf., die koagulierten und nicht koagulierten Teile jedes Bodens einer speziellen Unters. zu unterwerfen, um vielleicht daraus einen Schluß auf die Ursache jener Verschiedenheiten ziehen zu können. (Landw. Ver.-Stat. 45. 137—46.) SACHSSE.

R. H. Wilson, Über die Zusammensetzung von fünf Moorböden von Süd-Lincolnshire. Die Böden, deren Proben in einer Tiefe von 6—10 Zoll genommen waren, enthielten:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Wasser	19,61	12,70	7,27	17,73	8,55	13,60
Organ. Substanz . .	35,20	27,90	12,51	23,40	12,93	7,60
N	0,45	0,36	0,19	0,58	0,27	0,20
Fe ₂ O ₃	3,45	5,76	4,13	4,89	1,05	3,84
Al ₂ O ₃	4,18	4,77	7,32	4,89	5,98	2,01
CaO	1,20	1,00	0,87	1,24	1,09	2,00
MgO	0,30	0,50	0,13	0,21	0,39	0,40
K ₂ O	0,08	0,07	0,08	0,11	0,08	0,09
P ₂ O ₅	0,77	1,02	1,24	1,20	0,68	1,23
SO ₃	0,45	0,52	0,16	0,15	0,15	0,20
CO ₂	1,05	0,47	0,80	0,72	0,72	2,81
Cl	0,03	0,03	0,01	0,03	0,01	0,02
SiO ₂ und Unl. . .	32,68	45,26	65,48	45,43	68,37	66,10
D.	1,62	1,78	2,21	1,82	1,83	2,12

(Chem. News 70. 153—54. 28/9.)

BODLÄNDER.

H. Joulie, Die Zusammensetzung und die Nährstoffbedürfnisse der Cerealien. Unter diesem Titel giebt Vf. eine allgemeine Anleitung zur Ausführung von Pflanzenanalysen. Vf. beginnt zunächst mit einem Abschnitt, der „Allgemeines“ betitelt ist. In demselben wird die Zus. der Pflanze, das sog. Wahlvermögen der Wurzeln und die allgemeineren Gesichtspunkte besprochen, die man bei der Auswahl des zu analysierenden Materials im Auge zu behalten hat, wenn man wirklich die Bedürfnisse der Pflanze während ihres ganzen Lebens kennen lernen will. Es folgt dann der zweite Abschnitt „analytische Methoden“, worin besprochen wird: Probenahme im Felde, Behandlung der Proben im Laboratorium, z. B. das Zerkleinern, Trocknen, u. endlich die rein chemisch-analytischen Methoden nebst Anleitung zur Berechnung der Resultate. (Mon. scient. [4.] 8. 641—54. September.) SACHSSE.

H. Joulie, Die Zusammensetzung und die Nährstoffbedürfnisse der Cerealien. Weizen. (Forta.) Bei dem Weizen nehmen die meisten Mineralbestandteile zwischen Blüte u. Reife teils zu, teils ab. Für das Kali findet aber bei den Analysen, die Vf. teils nach MARIE-DAVY, teils nach eigenen Beobachtungen anführt, konstant eine Abnahme zwischen Blüte und Reife statt, die manchmal sehr beträchtlich sein kann, und die nicht nur prozentisch, sondern absolut ist. Vf. erklärt diese Abnahmen durch die

Exkretion des Kalis, bez. auch anderer Mineralbestandteile im gelösten Zustande durch die Blätter. (Mon. scient. [4]. 8. II. 731—40. Oktober.) SACHSSE.

Ulbricht, Der Wirkungswert der Knochenphosphorsäure. Die Verss. wurden in Töpfen im Glashause ausgeführt u. zeigten, daß der natürliche Gehalt der Böden an aufnehmbarer Phosphorsäure und vielleicht an Nährstoffen überhaupt, sowie ihre ganze sonstige Beschaffenheit von sehr großem Einfluß auf die Wirkung der Knochenphosphorsäure ist. Als Boden wurde teils ein natürlicher, schwach lehmiger Sandboden, teils ein künstlicher, aus Quarzsand und Kaolin bestehender Boden gewählt. Derselbe erhielt in allen Fällen eine reichliche Düngung mit Chilesalpeter, Kali und Phosphorsäure, diese in zwei Formen. Während die eine Reihe der Töpfe die Phosphorsäure als Superphosphat erhielt, erhielt die andere Reihe dieselbe als Knochenpräparat. Setzt man das Mittel aller Erträge eines Jahres an Gesamttrockensubstanz nach 0,132 g Phosphorsäure als Knochenmehl = 100, so ergeben sich für die verschiedenen Jahre und Bodenarten folgende Verhältnisse zwischen diesen Erträgen u. denen nach der gleichen Menge Superphosphatphosphorsäure:

1890. Leichter Boden in alter Kultur	100 : 110
1891. Rober Boden, phosphorsäurearm	100 : 123
1892. Quarzsand und Kaolin mit Spuren von P_2O_5	100 : 394
1893. Durch Anbau entphosphorsäuerter Boden	100 : 124.

Die Verss. lehren aber andererseits, daß in nicht allzu P_2O_5 -armen Böden von nicht zu anormaler Beschaffenheit die Phosphorsäure unentleimter und selbst mäÙig entleimter Knochenmehle von gehöriger Feinheit sogar bei Frühjahrsanwendung eine große oder doch sehr beachtenswerte Wirkung hat, wenn es im Boden nicht an Feuchtigkeit fehlt. In leicht austrocknenden Böden mit geringer wasserhaltender Kraft werden sich bei anhaltender Trockenheit die Verhältnisse freilich ganz anders und höchstwahrscheinlich für das rohe Knochenschrot u. für die teilweise oder stark entleimten Mehle viel ungünstiger gestalten, um so ungünstiger, je mangelhafter die Mahlung ist. Es ist ein dringendes Bedürfnis, daß über den Feinheitsgrad der Knochenmehle eine ähnliche Bestimmung getroffen wird, wie sie für Thomasmehle schon lange allgemein besteht. (Die agrikulturchem. Vers.-Stat. zu Dahme 3—8. Sep. v. Vf.) SACHSSE.

Ulbricht, Wirkung der Kalkerde und Magnesia in Mergeln und gebrannten Kalken. Der gebrannte magnesiaarme Kalk (Weißkalk aus Marmor u. als Rüdersdorfer Mehlkalk) hat bei übermäßig reichlicher Verwendung (2000 kg auf 1 Morgen) das Ausreifen der Haferpflanze ganz ersichtlich verzögert, was nach einer gleich starken Düngung mit Graukalk viel weniger scharf hervortrat, eine Erscheinung, die wahrscheinlich keine zufällige ist, sondern mit dem reichlichen Magnesiagehalte des Graukalkes neben viel Kalk in ursächlichem Zusammenhange steht. Auf die Haferpflanze hat nicht allein die Ätzmagnesia (gebrannter Magnesit), sondern auch das Mg-Carbonat einen hochgradig schädlichen Einfluß ausgeübt, in größeren Mengen sogar giftig eingewirkt. Diese schädliche Wirkung ist durch gleichzeitig vorhandenen Ätzkalk und durch Ca-Carbonat nicht immer aufzuheben. Die Gerste scheint gegen die schädigende Wirkung der Magnesia widerstandsfähiger zu sein, als der Hafer. (Die agrikulturchem. Vers.-Stat. zu Dahme 8—11. Sep. v. Vf.) SACHSSE.

A. Petermann, Düngungsversuche mit Kalisalzen zu Zuckerrüben in schweren Böden. Im sandigen Thonboden der Versuchsfelder von Gembloux (Belgien), welcher 0,78%₀₀ in Salzsäure l. und 15,5%₀₀ in Fluorwasserstoff l. Kali enthält, ist die Beigabe pro Hektar von 50,75 und 100 kg Kali als Chlorkalium zu der Hauptdüngung von 60 kg N als Natronsalpeter und 120 kg Phosphorsäure als Superphosphat mit Geldverlust verbunden gewesen, u. zwar ohne Ausnahme in jedem Einzelfalle der sechs-

jährigen mit verschiedenen Rübenvarietäten ausgeführten Versuchsreihe. Dieser Verlust ist begründet in dem Herabgehen des Zuckergehaltes, das um so empfindlicher wird, je mehr die Anwendung des Chlorkaliums sich der Zeit der Aussaat nähert, und so beträchtlich werden kann, daß der Vorteil einer in mehreren Einzelversuchen erhaltenen schwachen Steigerung des Erntegewichtes mehr als aufgehoben wird.

Die fast absolut chlorfreien Dünger, schwefelsaures, phosphorsaures u. salpetersaures Kali, haben den Zuckergehalt regelmäsig erhöht. Die Bilanz des ersten und namentlich des zweiten Kalidüngers schließt mit einem nicht zu vernachlässigendem Gewinn ab. Unter den gegebenen Boden- u. Kulturbedingungen, also auf in hoher Kultur stehendem, kalireichem, sandigem Thonboden ist die Anwendung von Kalidüngern zur Produktion der Maximalernte nicht erforderlich. Zur Erzielung der zuckerreichsten Rübe, d. h. des höchsten Reingewinnes bei Verkauf derselben nach Analyse empfiehlt sich die Beigabe von 50—75 kg Kali als schwefelsaures oder vorzugsweise als phosphorsaures Kali zu der Hauptdüngung von 60 kg Stickstoff und 120 kg Phosphorsäure pro Hektar. Im letzteren Falle reduziere man das Gewicht des Superphosphats im Verhältnis zur Phosphorsäuredüngung, die bereits im phosphorsauren Kali enthalten ist. Jedenfalls enthalte man sich der Anwendung des Chlorkaliums, wenn es gilt, die größtmögliche Zuckermenge pro Hektar zu produzieren. (Bl. für Zuckerrübenbau 1. 345—47. 15/8. 367—72. 5/9. 412—16. 3/10.)

SACHSSE.

Backhaus, *Forschungen auf dem Gebiete der Milchviehhaltung*. Vf. hat seine schon früher (94. I. 561) erwähnten Unterss. fortgesetzt und bespricht jetzt die Resultate, die natürlich, wie er hervorhebt, nicht ohne weiteres verallgemeinert werden dürfen, da sie sich nur auf die hier näher untersuchten Milchkühe beziehen. Betrachtet man zunächst den quantitativen Milchertrag, so findet man, daß derselbe in längeren Zeiträumen natürlich in Abnahme begriffen ist. Diese Abnahme ist indes eine sprungweise, worüber bestimmte Gesetzmäßigkeiten nicht zu erforschen waren. Für die Milchergiebigkeit der Kühe dürfte es am vorteilhaftesten sein, wenn dieselben so oft wie nur möglich kalben, und der Milchwirt deshalb seine Kühe wieder baldmöglichst nach dem Kalben bespringen läßt. Unregelmäßiger noch als bei den quantitativen liegen die Verhältnisse bei den qualitativen Milchverhältnissen. Bei einer Anzahl von Kühen war der Fett- und Trockensubstanzgehalt der Milch gegen Ende der Laktationsperiode in der Zunahme begriffen, bei anderen blieb er gleich, bei einigen nahm er sogar ab. In der Mehrzahl der Fälle stehen Milchmenge und Fettgehalt im umgekehrten Verhältnis.

In bezug auf das Verhältnis zwischen Fett u. den übrigen festen Bestandteilen, Milchzucker, Protein und Asche, also der fettfreien Trockensubstanz, ist zu konstatieren, daß bei den meisten Kühen mit einer Zunahme des Fettgehaltes auch eine Zunahme der fettfreien Trockensubstanz eintritt. Jedoch nimmt die Trockensubstanz in relativ geringeren Proportionen zu, als das Fett, so daß also die Gesamttrockensubstanz gegen Ende der Laktationsperiode relativ und absolut fettreicher wird. Die fettfreie Trockensubstanz kommt im allgemeinen viel gleichmäßiger in der Milch vor, als das Fett. (J. Landw. 42. 243—81. Göttingen.)

SACHSSE.

W. Schmitz-Dumont, *Über den Futterwert einiger Waldpflanzen*. Nachstehende für Wildfütterung im Tharander Revier besonders in Betracht kommende Pflanzen wurden untersucht und sind den gefundenen Zahlen nach den besten Futterkräutern zuzuzählen.

Prozentische Zusammensetzung der lufttrockenen Pflanzen.

	Wasser	Roh- asche	Roh- protein	Roh- fett	Rohfaser	Stick- stofffreie Extrakt- stoffe
<i>Mercurialis perennis</i>	8,93	14,85	17,38	3,64	19,05	36,15
<i>Impatiens noli-metangere</i> . .	4,76	16,67	19,38	2,60	19,43	37,16
<i>Senecio silvaticus</i>	4,17	11,43	16,56	3,76	28,56	35,55
<i>Epilobium angustifolium</i> . .	4,26	5,02	10,12	2,99	27,92	49,69

	Rein- protein	Verdau- liches Protein	Gerbstoffe	Kalk	Phosphor- säure
<i>Mercurialis perennis</i>	14,69	11,06	1,09	3,44	0,37
<i>Impatiens noli-metangere</i> . .	17,25	12,79	1,62	2,15	1,09
<i>Senecio silvaticus</i>	10,49	6,58	0,90	1,15	0,48
<i>Epilobium angustifolium</i> . .	9,23	6,05	5,03	1,03	0,78

Prozentische Zusammensetzung der Trockensubstanz.

	Rohasche	Roh- protein	Rohfett	Rohfaser	Stick- stofffreie Extrakt- stoffe
<i>Mercurialis perennis</i>	16,37	19,08	3,99	20,92	39,69
<i>Impatiens noli-metangere</i> . .	17,50	20,35	2,73	20,40	39,02
<i>Senecio silvaticus</i>	11,93	17,28	3,92	29,80	37,11
<i>Epilobium angustifolium</i> . .	5,24	10,57	3,12	29,16	51,90

	Rein- protein	Verdau- liches Protein	Gerbstoffe	Kalk	Phosphor- säure
<i>Mercurialis perennis</i>	16,13	12,14	1,19	3,77	0,41
<i>Impatiens noli-metangere</i> . .	18,01	13,43	1,25	2,26	1,15
<i>Senecio silvaticus</i>	10,95	6,87	0,84	1,20	0,50
<i>Epilobium angustifolium</i> . .	9,64	6,32	5,25	1,06	0,81

(Tharander forstliches Jahrbuch 44. II.)

SCHMITZ-DUMONT.

Mineralogische und geologische Chemie.

H. A. Miers, *Einige Anomalien im Wachstum der Alaunkrystalle*. Um die Krystalle während des Wachstums messen zu können, konstruierte der Vf. ein Goniometer mit Vertikalaxe, an deren unterem Ende der Krystall mit einer Platinzange befestigt war, über welche hinweg das Wachsen des Krystalls erfolgte, während eine Verschiebungsvorrichtung erlaubte, den Krystall in die in einem Glasgefäße mit planen Wänden befindliche Mutterlauge einzutauchen. Die Messungen ergaben folgende Resultate: Oktaederflächen bilden sich nicht, sondern Pyramidenoktaeder mit sehr flachen Pyramiden; die einzelnen der auf eine Oktaederfläche entfallenden

Flächendreizahl sind bisweilen sehr verschieden ausgedehnt, auch haben die auf den verschiedenen Oktaederflächen sich bildenden Triakisoktaeder nicht immer gleiche Parameter, wie sich bestimmt beweisen läßt, da die Flächen häufig vorzügliche Bilder geben. Aber auch auf derselben Oktaederfläche wechseln die Winkel fast stets in dem Sinne eines Spitzerwerdens der Pyramiden; dieses Ändern aber geschieht sprunghaft, woraus geschlossen werden muß, daß die Parameter zwar keine einfachen Zahlen, aber doch rational sind. Wird durch Erwärmung der Mutterlauge eine leichte Auflösung des Krystalls erzeugt, so entstehen Icositetraederflächen. (Am. J. Science, SILLIMAN [3.] 48. 350—52. 1/10.) NIES.

Thomas Montgomery Lightfoot, *Eine Untersuchung über das chemische Verhalten des Arsenkieses*. Auf Veranlassung von EDGAR F. SMITH wollte der Vf. prüfen, mit welcher Geschwindigkeit Arsenkies von chemischen Agenzien angegriffen würde. Feingepulverter Arsenkies wurde mit Legg. von Kaliumpermanganat in Berührung gebracht u. von Zeit zu Zeit geschüttelt. Die Permanganatlgg. hatten die Konzentrationen $\frac{1}{100}$ Normal, 1%, 3% und 5%, die Digestion dauerte 1, 2, 3, 4 u. 5 Stunden. Die Temperatur war Zimmertemperatur und 100°. Für jede Konzentration, Digestionsdauer und Temperatur waren zwei Proben angestellt. Nach Ablauf der Digestionszeit wurde die Fl. abfiltriert und zusammen mit dem Waschwasser auf Schwefel untersucht, der Filtrerrückstand wurde nicht berücksichtigt. Es zeigen die Einzelwerte eines jeden Paares von einander sehr große Abweichungen u. auch über den Einfluß der Konzentration der Lsg. bei gleicher Digestionsdauer u. Temperatur, sowie über den Einfluß der Digestionsdauer können keine sichere Schlüsse gezogen werden. Die Temperaturerhöhung beschleunigt die Oxydation. Die beste Übereinstimmung zeigen noch die mit der verdünnten Chamäleonlg. angestellten Versuche. Die Schlüsse, die der Vf. aus den äußerst unsicheren Ergebnissen zieht, erscheinen sehr gewagt. Beim Vergleich mit den von BROWN in demselben Laboratorium vorgenommenen Oxydationsversuchen an Pyrit u. Markasit glaubt der Vf. zu erkennen, daß die Kurve der Oxydationsgeschwindigkeit des Arsenkieses mehr der des Markasits, als der des Pyrits gleiche, u. daß die Oxydation des Markasitschwefels doppelt so schnell verlaufe, als die des Schwefels im Arsenkies. Die zahlreichen Unregelmäßigkeiten schreibt der Vf. dem störenden Einfluß des Arsens zu. — Noch weniger befriedigende Resultate wurden bei der Unters. der Einw. von HCl-Gas auf Arsenkies bei 300 und 325° erhalten. Beim Erhitzen von Arsenkies mit Kupfersulfatlg. im geschlossenen Rohr auf 200° geht nur wenig Eisenoxydul in Lsg. und daraus glaubt der Vf. den Schluss ziehen zu dürfen, daß das Eisen im Arsenkies als dreiwertiges Element fungiere. (Der den Untersuchungen des Vfs. zugrunde liegende Gedanke ist beachtenswert, die Versuchsanordnung aber so mangelhaft, daß sichere Resultate dabei gar nicht erhalten werden konnten. Ref.) (J. Amer. Chem. Soc. 16. 624—33. Univ. of Pennsylvania.)

BODLÄNDER.

H. Ries, *Notiz über künstliche Krystalle von Zinkoxyd*. Mit einer Fig. Während aus Europa zahlreiche Fälle von Bildung künstlicher Zinkoxydkrystalle in Zinköfen beschrieben worden sind, war aus Amerika bisher nur ein einziger, von G. A. KÖNIG (1873) angegebenes Vorkommen von La Salle, Illinois, bekannt, das zudem keine meßbaren Krystalle geliefert hatte. Die vom Vf. untersuchten Krystalle entstammen Zinköfen von Jersey City und Newark, New-Jersey, und sind bis 3 mm lang und 1,5 mm dick. An Formen wurde das Prisma ∞P und die Pyramiden $\frac{1}{2}P$, $\frac{1}{3}P$ u. $\frac{1}{6}P_2$ gemessen. Hemimorphismus konnte nicht nachgewiesen werden. (Am. J. Science, SILLIMAN [3.] 48. 256—57. 1/9. New-York. Columbia College. Mineralog. Laborat.)

NIES.

S. L. Penfield, *Über die Krystallformen des Herderits*. Mit 15 Figg. auf einer Tafel. Zur Unters. kam ein durchsichtiges, farbloses Mineral in offenbar monoklinen

Formen krystallisiert von Paris, Maine. Die von H. L. WELLS ausgeführte Analyse ergab Werte (Nr. 1), die sich auf die Formel $\text{Ca}[\text{Be}(\text{OH})]\text{PO}_4$ (Nr. 2) ungezwungen beziehen lassen:

	P_2O_5	BeO	CaO	H_2O	Unl.	Summe	D.
1.	44,05	16,13	34,04	5,85	0,44	100,51	2,952
2.	44,10	15,53	34,78	5,59	—	100	—

Es liegt demnach ein Herderit vor, der gar kein Fluor enthält, während WELLS und PENFIELD schon früher (92. II. 495) im Herderit von Hebron nur 0,44% Fluor gefunden, und PENFIELD und HARPER (1886) in demjenigen von Stoneham eine isomorphe Vertretung von Hydroxyl und Fluor im Verhältnis 3 : 2 nachgewiesen hatten. So gelangt PENFIELD zu der Annahme eines *Hydroherderits* u. eines *Hydrofluorherderits*, während das kein Hydroxyl und nur Fluor enthaltende Grenzglied nicht zu existieren scheint. Der Umstand, daß für Herderit ein rhombisches System angegeben wird, während das Mineral von Paris, wie schon bemerkt, deutlich monoklin ist, bestimmte PENFIELD zu einer Revision der übrigen Fundorte Hebron, Stoneham, Auburn u. Greenwood, sämtlich in Maine gelegen, für die er ausnahmslos den monoklinen Charakter nachweisen konnte. Von Ehrenfriedersdorf, Sachsen, lag ihm kein Material vor, aber auch für dieses Vorkommen macht er es wahrscheinlich, daß der rhombische Typus nur durch Zwillingsbildung veranlaßt wird. An Flächen wurden außer den drei Pinakoiden 3 Prismen, 4 Orthodomen, 4 Klinodomen und 15 Pyramiden im ganzen 29 Formen bestimmt, deren kristallographische Elemente in der folgenden Tabelle mit denen verwandter Spezies verglichen werden, wobei die für *Wagnerit*, *Triplit*, *Triploidit* u. *Sarkinit* gewöhnlich angegebene Klineaxe durch 3 dividiert erscheint:

		a : b : c	ac
<i>Hydroherderit</i> ,	$\text{Ca}[\text{Be}(\text{OH})]\text{PO}_4$	0,6307 : 1 : 0,4274	89° 54'
<i>Hydrofluorherderit</i> ,	$\text{Ca}[\text{Be}(\text{OH.F})]\text{PO}_4$	0,6206 : 1 : 0,4234	etwa 90°
<i>Wagnerit</i> ,	$\text{Mg}(\text{MgF})\text{PO}_4$	0,6362 : 1 : 1,5059	71° 53'
<i>Triplit</i> ,	$\text{R}(\text{RF})\text{PO}_4$	? ? ?	? .
<i>Triploidit</i> ,	$\text{R}(\text{ROH})\text{PO}_4$	0,6190 : 1 : 1,4925	71° 46'
<i>Sarkinit</i> ,	$\text{Mg}(\text{MnOH})\text{AsO}_4$	0,6672 : 1 : 1,5154	62° 13,5'.
$\text{R} = \text{Mn} + \text{Fe}.$			

(Am. J. Science, SILLIMAN [3.] 47. 329—39. 1/5. [Januar.] New-Haven. Sheffield. Scient. School. Lab. f. Min. u. Petr.) NIES.

J. F. Kemp, *Notiz über Leucit aus Sussex County, New-Jersey*. Der Vf. hatte früher ein basisches Ganggestein von Hamburg Sussex County, New-Jersey, beschrieben (93. I. 1088) und aus demselben rundliche Ausscheidungen analysiert, die sich als Gemenge von Analcim, Kalkspat und Feldspat erwiesen. Ob das ursprüngliche Mineral Leucit gewesen sei, betrachtete er als unbeweisbar, während HUSSAK (93. I. 1088) es für wahrscheinlich hielt. Ein neuer Aufschluß bei Rudeville auf dem entgegengesetzten Abhange des Bergstockes, etwa 5 km von Hamburg entfernt, lieferte einen etwa 3,6 m breiten Gang, dessen Gestein dem früher beschriebenen sehr ähnlich ist und vielleicht sogar zu demselben Gangzuge gehört, obgleich das Streichen des früher untersuchten Ganges nicht ganz mit demjenigen von Rudeville sich deckt. U. Mk. liefs sich in den Dünnschliffen als innerster Kern der rundlichen Ausscheidungen unzersetztes Material beobachten, das nach einigen mikrochemischen Bkk. mit Säure nicht gelatinierte und stark auf Kali neben wenig Natron reagierte. Hiernach nimmt nun auch Vf. die Existenz, resp. Präexistenz von Leucit in den betreffenden Ganggesteinen als bewiesen an. (Am. J. Science, SILLIMAN [3.] 47. 339—40. 1/5.) NIES.

S. L. Penfield und J. C. Minor jun., *Über die chemische Zusammensetzung des Topases u. den Zusammenhang derselben mit dessen physikalischen Eigenschaften.* Während im allgemeinen die Schwankungen im Fluorgehalt des Topases durch eine Vertretung des Fluors durch Sauerstoff erklärt zu werden pflegen, beweisen die Vff., daß es sich vielmehr um eine Ersetzung des einwertigen Fluors durch die ebenfalls einwertige Atomgruppe Hydroxyl handelt. Bei den Analysen war natürlich die größte Sorgsamkeit auf die Bestimmung des W. und des Fluors zu verwenden; zur Bestimmung des letzteren bediente man sich im allgemeinen der Methode von BERZELIUS. Das Mineral wurde mit der Hälfte seines Gewichtes Quarz und mit der fünffachen Menge Kalium- und Natriumcarbonat geschmolzen; dem Auszug mit h. W. fügte man 5—10 g Ammoniumcarbonat bei, ließ längere Zeit abkühlen u. setzte ammoniakal. Lsg. von Zinkoxyd zu. Nach Abfiltrierung des Nds. wurde die Lsg. erhitzt und durch Zusatz von verd. Salpetersäure auf nur noch schwache alkal. Rk. gebracht. Im Überschufs zugefügtes Chlorcalcium fällt nun Calciumfluorid und Carbonat; der Nd. wird leicht geglüht und das zum Teil zu Oxyd zersetzte Calciumcarbonat durch Essigsäure entfernt. Wird die letztere Operation nicht auf einmal durch Zusetzen der Säure in Überschufs, sondern mehrmals mit geringen Mengen Essigsäure vollzogen, so sind die Resultate sehr gut, wie Kontrollanalysen, mit einem Gemenge von Kryolith, Cyanit und Quarz ausgeführt, bewiesen. Die Bestimmung des W. wurde durch Schmelzung mit trockenem Natriumcarbonat und Auffangen des W. in Schwefelsäure ausgeführt, wobei man sich überzeugte, daß kein Verlust durch Übergehen von Fluor eintrat, obgleich, charakteristisch für die Abstammung des Wassers aus Hydroxyl, starke und lange andauernde Erhitzung angewendet werden mußte.

Zur Untersuchung kamen folgende zehn Varietäten des Topases; die sechs zuerst aufgeführten wurden vollständig analysiert, die letzten nur einer physikalischen Unters. unterworfen.

1. Thomas Range, 60 km nördlich vom Sevier-See, Utah: vollkommen farblose, durchsichtige Krystalle. — 2. Nathrop, Colorado: weingelbe Krystalle aus Rhyolith. — 3. Tenagari, Mino, Japan: Fragment eines farblosen, durchsichtigen Krystalls. — 4. Schneckenstein, Sachsen: weingelbe Krystalle. — 5. Stoneham, Maine: innerste Partien eines durchsichtigen und farblosen Krystalls; ein von einem früheren Analytiker angegebener Gehalt an Alkalien konnte trotz sorgfältigem Suchen nicht gefunden werden. — 6. Minas Geraes, Brasilien: durchsichtige, gelbe Krystalle. — 7. Zacatecas, Mexiko: durchsichtige, farblose Krystalle. — 8. Pike's Peak, Colorado: Fragment eines vollkommen farblosen und durchsichtigen Krystalls. — 9. Adun-Chalon, Sibirien: farbloser, durchsichtiger Krystall. — 10. San Luis Potosi, Mexiko: farblose, durchsichtige Krystalle.

A. Werte der Formel $[\text{Al}(\text{FOH})_2]\text{SiO}_4$. B. Werte der Formel $[\text{Al}(\text{FOH})_2]\text{SiO}_4$ mit F:OH = 9:1. — C. Werte derselben Formel mit F:OH = 3:1.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	F	H ₂ O	Summe	O ¹⁾	Rest
1.	31,93	56,26	20,37	0,19	108,75	8,58	100,17
2.	32,23	56,01	20,42	0,29	108,95	8,60	100,35
A.	32,61	55,44	20,65	—	108,70	8,70	100
3.	32,28	56,61	19,50	0,57	108,96	8,21	100,75
4.	32,82	55,41	18,50	0,93	107,66	7,80	99,86
5.	32,34	56,33	18,43	0,98	108,08	7,76	100,32
B.	32,68	55,56	18,63	0,98	107,85	7,85	100
6.	32,53	55,67	15,48	2,45	106,13	6,52	99,61
C.	32,79	55,74	15,57	2,45	106,55	6,55	100.

¹⁾ Dem Fluor äquivalente Menge Sauerstoff.

Der Vergleich der Formeln A., B. und C. mit den Analysen zeigt, daß die beiden ersten Topase als nur Fluor enthaltende angesehen werden können, während in den übrigen der Gehalt an Hydroxyl in der eingehaltenen Reihenfolge wächst, wobei für zwei das nächstliegende Verhältnis von F:OH = 9:1 und = 3:1 berechnet ist.

Die folgende Tabelle giebt den Zusammenhang zwischen chemischer Zus. und physikalischen Eigenschaften, speziell optischem Verhalten und spezifischem Gewichte. Die Reihenfolge ist nach abnehmenden Werten von 2E für gelbes Licht genommen:

Fundort:	2 E	D.	F	H ₂ O
7. Zacatecas, Mexiko	126° 28'	3,574	nicht best.	0,18
1. Thomas Range, Utah	125° 53'	3,565	20,37	0,19
2. Nathrop, Colorado	125° 51'	3,567	20,42	0,29
8. Pike's Peak, Colorado	122° 42'	3,567	nicht best.	0,48
3. Tenagari, Japan	120° 59'	3,565	19,50	0,57
9. Adun Chalon, Sibirien	118° 46'	3,562	19,24	0,58
10. San Louis, Mexiko	118° 17'	3,575	19,53	0,80
4. Schneckenstein, Sachsen	114° 28'	3,555	18,50	0,93
5. Stoneham, Maine	113° 50'	3,560	18,56	0,98
6a. Minas Geraes, Brasilien	84° 28'	3,532	15,48	2,45
b. Minas Geraes, Brasilien	nicht best.	3,523	nicht best.	2,50

Aus der Tabelle ist ersichtlich, daß für abnehmende Werte von 2E der Gehalt an Fluor abnimmt, derjenige für Hydroxyl zunimmt, und zwar mit einer solchen Stetigkeit, daß die chemische Zus. aus 2E berechenbar ist. Da nun nach DES CLOIZEAUX für den Topas von Durango 2E = 129° 30' ist, für eine Varietät aus Kleinasien aber = 71° 32', so würde man annehmen dürfen, daß in ersterem die fluorreichste, in letzterem dagegen die am meisten Hydroxyl enthaltende Varietät vorliege. Viel weniger deutlich spricht sich die Abhängigkeit von der chemischen Zus. in den Axenverhältnissen aus, so daß zu Vergleichszwecken nur die genauesten Messungen brauchbar sind. Für zwei der untersuchten Topase führte C. A. INGERSOLL die Messungen aus. Es ist:

Fundort:	Beobachter:	a : b : c
Utah	INGERSOLL	0,528110 : 1 : 0,477115
Ural	V. KOKSCHAROW	0,528542 : 1 : 0,476976
Schneckenstein	LASPEYRES	0,531548 : 1 : 0,475973
Brasilien	INGERSOLL	nicht best. 1 : 0,473862

Optische Anomalien wurden nur an dem einen Krystall aus Brasilien (für den deshalb auch 2E nicht gemessen wurde) beobachtet, und sind hier insofern leicht erklärlich, als der betreffende Krystall nicht homogen aufgebaut ist, sondern aus einem Kern besteht, von welchem sich das durch das Wachstum hinzugetretene Material wohl sicher auch hinsichtlich der chemischen Zus. unterscheidet.

Ein Vergleich mit dem Herderit (vgl. das vorausgehende Referat) ergibt, für beide Mineralien übereinstimmend, daß bei steigendem Gehalt an Hydroxyl auch der Wert der Brechungsexponenten steigt, während das spezifische Gewicht abnimmt. Verschiedenartig verhalten sich dagegen beide Mineralien in bezug auf die krystallographischen Axen: bei Herderit wächst sowohl die a-Axe, wie die c-Axe, während bei Topas die a-Axe wächst, die c-Axe sich verkleinert in dem Verhältnisse, als mehr Hydroxyl an die Stelle von Fluor tritt. (Am. J. Science, SILLIMAN [3.] 47.

387—96. 1/5. [April.] New-Haven. Sheffield. Scient. School. Laborat. für Mineralog. und Petrogr.) NIES.

G. F. Kunz, *Topas von Texas und Diamant von Wisconsin*. Vier als Diamanten eingesandte Stücke von blafsgrüner Farbe wurden als *Topas* bestimmt. Da es stark abgerollte Krystalle sind, so dürften sie aus einem Flußbette stammen; als Fundort wird die Gegend von Palestine in Texas angegeben. — Der größte der Krystalle maß 17 zu 16 zu 12 mm und liefs die Formen (001), (021), (041), (111), (121), (110) und (120) erkennen. Der Fund ist deshalb von Interesse, weil es der erste für Texas ist.

Bei dem Dorfe Oregon, Dane County, Wisconsin, wurde in der Ackererde ein *Diamant* gefunden. Der Boden, in welchem sich zahlreiche Quarzfragmente vorfanden, ist nachweisbar aus diluvialen Gletscherschutt entstanden, mit welchem der Diamant offenbar aus vielleicht weiter Ferne zugewandert ist. Er bildet ein Rhombendodekaeder, ist leicht graugrün und wiegt $3^{18}/_{16}$ Karat. Schon früher waren vom gleichen Orte drei Diamanten, von denen der größte $^{25}/_{32}$ Karat wog, eingesandt worden. Hinsichtlich eines 16 Karat wiegenden Diamants, der 1884 zu Waukesha, ebenfalls in Wisconsin, gefunden wurde, ist man geneigt, eine zufällige oder beabsichtigte Verschleppung anzunehmen. (Am. J. Science, SILLIMAN [3.] 47. 403 bis 404. 1/5.) NIES.

A. P. Coleman, *Antholith von Elvira, Ontario*. Das äußerlich dem Chrysotyl außerordentlich ähnliche Mineral kommt im innigen Gemenge mit einem Serpentin vor, von dem es nur schwer rein trennbar ist. Der Serpentin seinerseits ist, wie noch unzersetzte Partien beweisen, aus Enstatit entstanden. Daneben kommt noch ein grüner, ebenfalls faseriger Talk vor, mit Kalkspat und Dolomit gemengt. Nach den Resultaten der beiden auf das Mineral bezüglichen Analysen (Nr. 1 und 2) ist der Vf. geneigt, es mit BREITHAUPT's Antholith zu vereinigen. Auch von dem begleitenden Talk ist eine Analyse (Nr. 3) beigegeben, in welcher der Gehalt an CaO u. damit auch ein Teil des Glühverlustes auf beigemengten Kalkspat zu beziehen ist.

1. und 2. *Antholith*. — 3. *Talk*.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	H ₂ O ¹	Glühverl.	Summe
1.	55,89	0,71	6,09	2,22	29,33	1,16	4,25	99,65
2.	53,98	nicht best.	5,61	2,14	29,52	1,44	9,83	99,27
3.	56,87	0,09	1,70	2,67	30,05	0,38	7,42	99,18.

¹) Bei 110°.

(Am. J. Science, SILLIMAN [3.] 48. 281—83. 1/10. Toronto. School of Pract. Science.) NIES.

L. V. Pirsson, *Über einige phonolithische Gesteine aus den Black Hills*. Unter den früher als Sanidintrachyte bezeichneten Gesteinen der genannten Gegend finden sich mehrere, die gelatinieren und infolgedessen vom Vf. in einigen Typen näher untersucht werden. Das Gestein von Bear Lodge oder Devil's Tower (wie die Lokalität jetzt genannt wird) ist in Säulen abgesondert u. besteht bei der Untera. u. Mlk. aus Feldspat, Pyroxen, Titanit und Apatit als primären Bestandteilen und aus Feldspat, Nephelin, Ägirin und Sodalith (?) als sekundären. Die Bauschanalyse des Gesteins lieferte:

SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	BaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O	Cl
61,08	0,18	18,71	1,91	0,63	1,58	0,05	0,08	8,68	4,63	2,21	0,12.

Summe = 99,86, nach Abzug einer dem Cl äquivalenten Menge von O = 99,83. Außerdem Spuren von MnO und SO₂. — D. 2,582.

Das Überwiegen des Natrons über Kali in der Gesteinsanalyse machte eine nähere Unters. der größeren Feldspatkrystalle wünschenswert, die durch THOULIER'sche Fl. isoliert wurden. Die Analyse ergab:

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O	Summe	D.
66,44	19,12	0,56	Spur	7,191	5,10	0,57	99,70	2,58—2,59.

Die Berechnung der Analyse zeigt, daß in dem Feldspat Or : Ab = 1 : 2 $\frac{1}{2}$, vorhanden ist, und da die optische Unters. ein monoklines Krystallsystem ergibt, handelt es sich um einen Natriumorthoklas.

Ein anderes Gestein von Deadwood, das als größere Ausscheidungen Individuen von rötlichem Feldspat und Hornblende, die nach der optischen Untersuchung als *Barkerikit* zu bezeichnen wäre, in felsitischer Grundmasse enthält, wurde nicht analysiert, weil es stark zers. war, ebensowenig ein anderes ebenfalls gelatinierendes, das von Händlern unter dem Namen „*Tinguaist*“ versandt wurde, dessen näherer Fundort aber unbekannt ist. In größeren Individuen ist Pyroxen ausgeschieden, während im Dünnschliff Feldspatzwillinge, fluidal angeordnet, beobachtet werden neben regellos gelagerten Ägirinnadeln. (Am. J. Science, SILLIMAN [3.] 47. 341—46. 1/5. [Dezember 1893.] New-Haven. Sheffield. Scient. School. Lab. f. Min. u. Petr.) NIES.

W. Lindgren, *Ein goldführendes Konglomerat jurassischen Alters aus der Sierra Nevada, Nordamerika*. Da eine Anzahl der goldführenden Quarzgänge in der Sierra Nevada die sogen. Mariposaschichten, für die ein oberjurassisches Alter nachgewiesen ist, noch durchsetzen, während aus der Zertrümmerung dieser Schichten samt ihren Ganggesteinen die goldführenden Konglomerate vom Alter der Kreideformation, des Tertiärs und des Pleistocens entstanden sind, so schrieb man allgemein diesen Gangbildungen ein jüngerer Alter, als Jurazeit, zu. Der Vf. fand aber ein goldführendes, aus Kieselchiefer, schwarzem Kalksteine und wenig Quarz gebildetes Konglomerat von entschieden jurassischem Alter, so daß wenigstens ein Teil der goldführenden Gänge spätestens in der älteren Juraperiode entstanden sein müssen. Für technische Gewinnung scheint übrigens der Goldgehalt des betreffenden Konglomerates zu gering zu sein. (Am. J. Science, SILLIMAN [3.] 48. 275—80. 1/10.) NIES.

L. A. Thurston, *Die neueste Eruption des Kilauea. Mit 5 Figg.* Die Arbeit giebt eine genaue Schilderung der einzelnen Phasen des Ausbruchs des berühmten Lavasees auf Hawaii, der sich an den Tagen vom 7. bis 11. Juli dieses Jahres abspielte. Es ist die erste Eruption, die so vollkommen unter der Kontrolle eines wissenschaftlichen Augenzeugen stand, denn die Beobachtung ist überhaupt erst seit 1868, in welchem Jahre das als Observatorium dienende Gasthaus, das „Volcano House“, erbaut wurde, möglich, und die größeren Eruptionen von 1868, 1886 und 1891 fanden zu Zeiten statt, zu denen sich niemand auf dem genannten Observatorium befand. (Am. J. Science, SILLIMAN [3.] 48. 338—42. 1/10. [23/7.]) NIES.

R. Zaloziecki, *Über terpenartige Kohlenwasserstoffe im Erdöle*. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 2081—88. — C. 94. II. 530.) ARENDT.

R. Zaloziecki, *Zur Frage nach der Säurebildung in Erdölen*. Vf. bespricht die verschiedenen Verff., welche bisher zur Überführung von natürlichen Kohlenwasserstoffgemengen (Erdölen) in Säuren fettartiger Natur angegeben worden sind, ein Problem, dessen Lösung bekanntlich wirtschaftlich von großem Interesse wäre. Die Oxydation der Erdöle, welche schon vom theoretischen Standpunkte aus als schwierige Aufgabe betrachtet werden muß, hat bisher auch praktisch keine wesentlichen Erfolge erzielt. Fördernd in dieser Beziehung wirkt am meisten das Verfahren von HAACK und RAEYMAECKER, welches darin besteht, daß Naphtaresid mit überhitztem Wasserdampf dest. wird, und die Destillate mit Schwefelsäure u. Braunstein unter Durchleiten von Luft unter Druck behandelt werden. Bei der Destillation im

Vakuum erhält man dann ungefähr 60—80%, Ausbeute an Fraktionen, welche mit Alkalien verseifbar sind. Die chemische Natur der hierbei entstehenden Prodd. ist noch nicht aufgeklärt. Technisch ist der Prozeß wegen seiner Kostspieligkeit noch nicht durchführbar.

Bei der Säuerung der Erdöle spielen nach Ansicht des Vfs. nur die in geringer Menge vorhandenen ungesättigten Kohlenwasserstoffe eine Rolle; bei der vollständigen Oxydation und Verseifung glaubt Vf., daß zunächst aus gesättigten (hydrierten) Kohlenwasserstoffen durch gelinde Oxydation ebenfalls ungesättigte entstehen, welche dann die weitere Umwandlung übernehmen. Derartige schwach oxydierende, vorbereitende Wirkungen übt die Schwefelsäure bei gemäßigten Temperaturen aus. Eine solche Wirkung mag auch bei dem geschilderten Verfahren in Frage kommen. Zur Stütze dieser Auffassung dient auch die Beobachtung des Vfs., daß die Erdölsäuren, welche aus einer Ligroinreinigungslauge abgeschieden wurden, bei 300° siedeten, während das betr. Ligroin (also nach der Behandlung mit H_2SO_4) bei 150° überging. — Eine definitive Lösung der bezeichneten Aufgabe wurzelt in einer richtigen Interpretation der Oxydationsvorgänge und der Erforschung der chemischen Natur der Oxydationsprodd. (ChRFH. 1894. 1—3. 20/9. [August]. Lemberg.) MEYER.

W. Libbey jun., *Über die Gase des Kilauea*. Der Vf. hatte Gelegenheit, die bei den stoßweisen Durchbrechungen der halb erstarrten Kruste des bekannten Lavasees Halemaumau am Kilauea auf Hawai sich entwickelnden Flammen durch ein Handspektroskop zu untersuchen. Es bilden sich im Spektrum vorübergehend breite Bänder, wie bei Gasen, die unter hohem Drucke stehen, ein helleres im grünen Teil, auf Kohlenoxyd verweisend, ein weniger intensives im roten und blauen Teil des Spektrums, auf Kohlenwasserstoffe beziehbar. Das gelegentliche Auftreten schwarzer Linien und Streifen in Gelb und Orange wird registriert, ohne daß der Vf. den Versuch unternimmt, diese Linien auf bestimmte Substanzen zu deuten. (Am. J. Science, SILLIMAN [3.] 47. 371—72. 1/5. Princeton. New-Jersey.) NIES.

C. Maltézos, *Über Feuerkugeln und den Fall mehrerer Meteoriten in Griechenland am 19. Juli laufenden Jahres*. Eine Zusammenstellung von Berichten über die Beobachtungen von Feuerkugeln, welche an mehreren Stellen eines großen Territoriums Steinfälle geliefert zu haben scheinen. Eine Reihe von Punkten in diesen Berichten: plötzliches Stillhalten des einen Meteors in seinem Lauf, Richtungsänderung des anderen etc. bedarf der Aufklärung, wie denn auch noch jede Schilderung der gefallenen Meteoriten aussteht. (C. r. 119. 500—1. 10/9.) NIES.

Analytische Chemie.

Alex Classen, *Quantitative Analyse durch Elektrolyse*. (XI. Abhandlung.) Es ist zweckmäßig, bei Beschreibung der Methoden der Elektrolyse die Stromdichte und die Stromspannung anzugeben, da eine Änderung beider die Resultate erheblich beeinflussen kann. Es wurde der Widerstand und die Polarisierung einiger Metallsalzlösungen während der quantitativen elektrolytischen Abscheidung von Cu, Ni, Zn, Pb, Ag, Cd und Hg bestimmt, und die hierfür angewandten Methoden werden beschrieben. Die im Aachener Laboratorium getroffene Einrichtung zum Messen der Stromstärke in mehreren Zellen mit einem einzigen Ampèremeter u. die Einrichtung zum Messen der Spannung in den Zellen mit einem einzigen Voltmeter sind beschrieben und durch zahlreiche Zeichnungen erläutert. Die Stromdichte, die Elektrodenspannung, die Temperatur, die Dauer und die erhaltenen Ergebnisse bei der elektrolytischen Abscheidung von Cu, Cd, Zn, Fe, Ni, Co, Hg, Ag, Sn, Sb, Pb und Mn, sowie bei der Trennung des Pb von Cu, Sb von As, Sb von Sn, Cu von Fe, Cu

von Ni, Cu von Co, Fe von Al, Fe von Cr, Fe von Co und Fe von Ni wurden in zahlreichen Vers. festgestellt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 2060—81. 24/9. Aachen. Anorg. Lab. d. techn. Hochsch. 28/6.)

BODLÄNDER.

B. Reinitzer, Beiträge zur Massanalyse. (Forta. zu S. 713.) Neben Soda wird als Urmaß für die Säure-, Alkali- u. Chlormessung Chlorammonium empfohlen, ein Salz, welches im Handel sehr rein vorkommt, resp. sehr leicht gereinigt oder rein dargestellt werden kann. Für die Urprüfung einer S. wird aus einer abgewogenen Menge des Salzes das Ammoniak durch Dest. mit Kalilauge ausgetrieben, in einer abgemessenen Menge der zu prüfenden S. aufgefangen und der unverbrauchte Säurerest mit Alkali zurückgemessen. Folgt eine überaus detaillierte Beschreibung dieses bekannten Verf. Erwähnt sei eine Beobachtung, die übrigens demjenigen, der viel titrimetrisch arbeitet, nicht unbekannt sein dürfte, daß sich nämlich bei Ggw. von Ammonsalzen eine Fl. durch Kali oder Natron mit Lackmus nicht rein blau, sondern stets violett färbt. Die Unsicherheit, welche hierdurch für die Ablesung des Endpunktes erwächst, läßt sich durch gute Kühlung der zu titrierenden Fl. fast ganz aufheben. Ein größerer Überschuß von Ätzkali bei der Dest. verzögert die Austreibung des NH_3 , weil die Fl. dickflüssig wird. Die Destillationsmethode ist außerordentlich genau und besonders für alle in der Ammoniak sodafabrikation vorkommenden Bestimmungen zu empfehlen. Das Chlorammonium kann auch unmittelbar zur Urprüfung der Alkalilösungen verwendet werden, indem man eine überschüssige Menge derselben zusetzt, kocht und zurücktitriert. Auch für die Stellung von Normalalkalilösung eignet sich Chlorammonium, da reines Kochsalz schwerer zu beschaffen ist. Die weiteren Vers. des Vfs. beschäftigen sich mit dem Einflusse der Alkalität des Glases beim Titrieren. Da es durchaus notwendig ist, die Kohlensäure fortzukochen, um bei Anwendung von $\frac{1}{10}$ N.-Fl. scharfe Farbenübergänge zu erhalten, so handelt es sich darum, Geräte aus möglichst widerstandsfähigem Glase zu verwenden. Dieser Anforderung entspricht nur das Jenaer Geräteglas, während bei Anwendung von gewöhnlichem böhmischen Glas die Anwendung von $\frac{1}{10}$ N.-Fl. infolge des ganz erheblichen Zuwachses der Alkalität beim Kochen überhaupt illusorisch wird. Auch bestes, schwer schmelzbares böhmisches Kaliglas wird bez. seiner Widerstandsfähigkeit noch um das Achtefache vom Jenaer Glase übertroffen, wenn auch die Fehler, die jenes verursacht, bei nicht zu langem Kochen unerheblich sind. Berücksichtigt man dieses Moment, so ist die Genauigkeit und Übereinstimmung, die sich bei der Urprüfung mit Chlorammonium sowohl wie mit Soda erreichen läßt, in der That eine sehr weitgehende. (Z. angew. Ch. 1894. 573—79. 1/10 [August] Graz. Chem. Lab. der k. k. techn. Hochsch.)

MEYER.

Hanns Freiherr v. Jüptner, Zur gewichtsanalytischen Bestimmung des Phosphors mit molybdänsaurem Ammon. Molybdänlösung fällt bekanntlich bei Ggw. von Phosphaten unter Umständen Fe_2O_3 mit nieder u. Molybdänsäure auch wird dieselbe beim längeren Stehen unter Ausscheidung von MoO_3 immer schwächer. Gegen diese Übelstände wurde Weinsäurezusatz empfohlen, den jedoch EGGERTZ, auch HUNDESHAGEN, verwarf, weil Weinsäure die Phosphormolybdatfällung beeinträchtigt. Vf. fand im Gegensatz zu genannten Beobachtern, daß ein sehr erheblicher Weinsäurezusatz, gleichgiltig ob derselbe zu dem Phosphat oder zu der Molybdänlg. gegeben wird, ohne Einfluß auf die Phosphormolybdänfällung ist. Selbst 100 g Weinsäure pro Liter Molybdänlg. störten nicht. — Mit Weinsäure versetzte Molybdänlg. setzte selbst nach 12 Monaten bei Zimmertemperatur keinen MoO_3 -Nd. ab. 100 ccm Molybdänlg. blieben auf Zusatz von 0,2—6 g Weinsäure bei 30° klar, bei Zusatz von 1 g und mehr auch bei 40° und 50°, bei 1,5 g und mehr bei 60°, bei 4 g und mehr bei 70 u. 80°. Kontroll-P.-Bestimmungen in Stahlsorten mit und ohne Weinsäurezusatz (6 g pro 100 ccm Molybdänlg.) ergaben die beste Übereinstimmung. Vf. empfiehlt

einen Weinsäurezusatz als Mittel gegen das Mitaußfallen von MoO_3 und Fe_2O_3 aufwärmste. (Österr. Z. Berg-Hütt. 42. 471—3. NEUBERG. Lab. d. österr. alp. Montanges.)
HEFFELMANN.

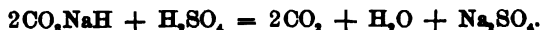
C. Glaser, *Über die maßanalytische Bestimmung der wasserlöslichen Phosphorsäure in Superphosphaten nach Kalmann und Meissels*. Die Titration einer wss. Superphosphatlag. mit Alkalien unter Verwendung von Methylorange führt nicht, wie KALMANN und MEISSELS annehmen, zu dreifachsaurem Salz, sondern die Fl. enthält nach der Neutralisation dem Monocalciumphosphat entsprechende Salze. Titriert man dann mit Phenolphthalein weiter, so wird alle Phosphorsäure als $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ abgeschieden. Während die genannten Autoren die Titrationen in zwei getrennten aliquoten Teilen vorschlagen, können dieselben nach GLASER in ein und demselben Teile der Lag. zu Ende geführt werden. Hauptbedingung hierzu ist der Zusatz eines Überschusses von neutralem Calciumchlorid nach Einstellung auf den Neutralitätspunkt mit Methylorange. Bei Ausführung der Analyse verfährt Vf. wie folgt: 2 g Superphosphat werden mit viel W. wiederholt angeschlämmt und nach mehrfacher Dekantation auf dem Filter bis zu 250 ccm ausgewaschen. Hiervon nimmt man 50 ccm = 0,4 g und titriert mit $\frac{1}{10}$ N.-Natronlauge, zuerst unter Zusatz von 2 Tropfen Methylorange, bis die saure Rk. vollständig verschwunden ist. Alsdann setzt man neutrale Calciumchloridlag. zu, worauf in Ggw. von Eisen- und Thonerdesalzen ein geringer Rückschlag zur sauren Rk. erfolgt, der aber nicht berücksichtigt werden darf. Schließlich setzt man 5 Tropfen Phenolphthaleinlag. zu und titriert, bis alk. Rk. eben durch die ganze Fl. bemerkbar wird. Jedes Kubikzentimeter $\frac{1}{10}$ N.-Natronlauge entspricht im ersten Teile der Titration 7,1 mg, im zweiten 3,55 mg Phosphorsäure. Ein Versuch, die Totalphosphorsäure nach vorheriger genauer Einstellung auf den Methylorangepunkt maßanalytisch zu bestimmen, führte nicht zu befriedigenden Resultaten. (Chem. Z. 1894. 1533—34. 6/9.)
MEYER.

Ch. O. Curtman, *Die Vorteile und Bedingungen der Bettendorfschen Arsenprobe*. 1. Grenze der Empfindlichkeit. Für praktische Zwecke liegt dieselbe bei 0,03 mg As in 1 ccm, wobei die Rk. mit metall. Sn ausgeführt werden muß. Sn empfiehlt sich überall da statt SnCl_2 , wo Sb und Si fehlen. Zusatz von konz. H_2SO_4 empfiehlt sich nicht. — 2. Mengenverhältnis von Reagens zum Prüfungsobjekt. 1 ccm Probeffl. werden mit 2,5 ccm SnCl_2 -Lsg. (D. A. B.) gemischt oder bei Zusatz von metall. Sn zu SnCl_2 -Lsg. gleiche Vol. Dauer der Einw. 1 Stunde. Bei Ggw. von Sb oder Bi können durch Sn auch diese Metalle neben As ausgeschieden werden, was zu Verwechselungen führen kann; in solchen Fällen ist nur SnCl_2 zu verwenden. 3. Eine schädliche Einw. der Stoffe, bei denen die BETTENDORF'sche Rk. Anwendung findet, auf die As-Rk. wurde nicht nachgewiesen. (New-Yorker Pharm. Rundsch. 1894. Nr. 7; Pharm. Ztg. 39. 656—57.)
HEFFELMANN.

Fl. Kratschmer und E. Wiener, *Grundzüge einer neuen Bestimmungsmethode der Kohlensäure in der Luft*. (Vorläufige Mitteilung.) Bei der Titrierung von Lsgg. von Natriumcarbonat einerseits und H_2SO_4 andererseits, welche im Kubikzentimeter genau 1 mg CO_2 entsprechen, wird Phenolphthalein in der Kälte durch genau die halbe Menge H_2SO_4 entfärbt:



bei anhaltendem Kochen genau durch die ganze Menge H_2SO_4 :



Auf diese Manier läßt sich der Gehalt einer Alkalilsg. an CO_2 durch Titration mit H_2SO_4 vor und nach der Kohlensäureabsorption feststellen. 100—200 ccm einer Alkalihydratlsg., deren Verhältnis zu einer Schwefelsäure, von welcher 1 ccm genau 1 m CO_2 entspricht, unmittelbar vor dem Vers. festgestellt ist, werden in kalibrierter Flasche

mit der zu untersuchenden Luft unter Beigabe von Glasperlen geschüttelt. Nach $\frac{1}{2}$ Stunde wird die Flasche gelüftet, einige Tropfen Phenolphthalein hinzugefügt und rasch mit H_2SO_4 bis zur Entfärbung titriert. Aus der Differenz beider Titrationen wird die Kohlensäuremenge in Milligrammen berechnet. (Monatshefte f. Chemie 15. 429—32. 30/8. [12/7.]* Chem. Lab. des Militär-Sanitäts-Comité.) FROMM.

P. L. Aslanoglou, *Bestimmung von Carbonaten und Ätzalkalien in Gemischen*. Die Titrierung der Gesamtalkalität eines Gemisches von Alkalihydroxyd u. -carbonat mit Methylorange als Indikator und der nur vom Hydroxyd herrührenden Alkalität mit Phenolphthalein als Indikator und Berechnung des Carbonats aus der Differenz giebt zu hohe Werte für das Hydroxyd u. demgemäß zu niedrige für das Carbonat. Besser ist es, in einem Teil der zu untersuchenden Fl. die Gesamtalkalität maßanalytisch mit Methylorange und in einem anderen Teil im SCHÖDTTER'schen Apparat die durch HCl ausgetriebene CO_2 aus dem Gewichtsverlust zu bestimmen u. hieraus das Carbonat und Hydroxyd zu berechnen. Zur Zers. des Carbonats wendet man besser HCl oder HNO_3 , als H_2SO_4 an. (Chem. News 70. 166—67. 5/8.) BODL.

Hanns Freiherr v. Jäptner, *Bestimmung des Eisens in Erzen, Schlacken etc.* ED. DONATH und JENER haben empfohlen, Fe_2O_3 nach Mischung mit Zn-Staub vom bekannten Fl.-Gehalt zu Fe zu reduzieren, dieses in H_2SO_4 zu lösen und durch $KMnO_4$ zu bestimmen. Leider wird hierbei nicht alles FeO reduziert. FeO müßte vielmehr vorerst zu Fe_2O_3 oxydiert werden. Vf. hat statt Zn feines Mg-Pulver verwendet. 0,5 g Substanz wurden mit 1 g Mg-Pulver von bekanntem Fe-Gehalt gemischt (bezw. zur Hälfte überdeckt), im Porzellantiegel vorsichtig angewärmt und 5—10 Minuten geglüht. Nach dem Erkalten wurde der Tiegelinhalt in verd. H_2SO_4 gelöst u. Fe mit $KMnO_4$ titriert. Bei großen Mengen FeO ist die vier- oder sechsfache Menge Mg-Pulver anzuwenden. Das Verf. lieferte brauchbare Resultate. Zu WIBORGH's kalorimetrischer S-Bestimmung ist es nicht verwendbar. (Österr. Z. Berg-Hütt. 42. 469—70. NEUBERG. Lab. d. österr. alpin. Montanges.) HEFELMANN.

H. K. Bamber, *Zur Analyse von Stahl*. Um das Eisen von den übrigen Bestandteilen zu trennen, löst man den Stahl in verd. HNO_3 , oxydiert, neutralisiert nahezu mit reiner Soda, dampft zur Trockne, erhitzt, fügt 50 ccm 10%iger Sodalg. hinzu, bringt nochmals zur Trockne, zerreibt den Rückstand, laugt ihn mit 0,5%iger Sodalg. an, filtriert durch ein doppeltes Filter, macht im Filtrat die SiO_2 , wie gewöhnlich unl. und bestimmt im Filtrat hiervon P, As, S, Cr, V, Mo etc. — In der vorliegenden Quelle wird darauf hingewiesen, daß ein ähnliches Verf. schon lange bekannt ist, daß es aber wahrscheinlich nötig ist, den Rückstand mit Soda zu schmelzen, um alle Säuren in Lsg. zu bringen, und daß sich jedenfalls ein Teil des S beim Auflösen des Stahls in verd. HNO_3 verflüchtigt. (Iron and Steel Institute; Stahl u. Eisen 14. 872. 1/10.) BODLÄNDER.

Matteo Spica, *Neue Methode zur maßanalytischen Bestimmung des Kupfers*. Vf. empfiehlt als Titerflüssigkeit eine Lsg. von krystallisiertem Ferrocyankalium, das mit Kupfer in saurer Lsg. den bekannten Nd. giebt. Als Indikator benutzt Vf. ein Eisenoxysalz, mit dessen Lsg. Fließpapier getränkt wird, u. das man dann trocknet. Die Rk. naht sich dem Ende, wenn dieses Papier beim Eintauchen in die Fl. bläulichgrau wird, worauf man dann nach einigen Tropfen Ferrocyankaliumlg., die man weiter zusetzt, bei erneuter Prüfung auf dem Papiere eine schön blaue Färbung erhält. Vf. hat sein Verf. dadurch geprüft, daß er das Cu gleichzeitig elektrolytisch fällte. Hierbei wurden zwischen dem Titrierverfahren und der Elektrolyse sehr nahe übereinstimmende Resultate gefunden. (Staz. sperim. agric. ital. 26. 593—600. Juni.) SACHSSE.

D. Vitali, Verschiedenes Verhalten des Atropins und Strychnins bei der Vitali'schen Reaktion. Wird Strychnin mit HNO_3 oxydiert und der trockene Rückstand mit alkoh. KOH-Lsg. behandelt, so tritt Rotfärbung ein, die mit der VITALI'schen Rk. für Atropin verwechselt werden würde. Um beide zu unterscheiden, sind folgende Punkte zu beachten: 1. *Atropin* entwickelt beim Oxydieren mit HNO_3 , zumal sofort nach Verdampfung der Säure, einen angenehmen Geruch nach Weissdorn; Strychnin bleibt geruchlos. 2. *Strychnin* wird durch HNO_3 gelb gefärbt und liefert einen gelben Rückstand; Atropin bleibt farblos. 3. *Atropin* liefert, nach der Oxydation mit alkoh. KOH verdampft, einen violetten Rückstand, der sich auf nochmaligen Zusatz von KOH noch stärker färbt; Strychnin giebt einen gelben oder rotgelben Rückstand, der erst auf Zusatz von weiterem KOH rotviolett wird. 4. Nach Zusatz von W. zu alkoh. KOH wird Atropin farblos, Strychnin dagegen gelb. 5. Der mit HNO_3 oxydierte Atropinrückstand liefert mit NH_3 gelbe Tröpfchen, die mit alkoh. KOH Violettfärbung geben; Strychnin liefert unter gleichen Umständen mit NH_3 eine rotorange, darauf mit alkoh. KOH eine vorübergehend violette Färbung, die sofort in Blutrot übergeht. Wird aber die ammoniakal. Lsg. des Oxydationsprod. mit Chlf. geschüttelt und das Chlf. verdampft, so ergibt Atropin einen fast farblosen Rückstand, der auf Zus. von alkoh. KOH beständig violett gefärbt wird; Strychnin dagegen färbt das Chlf. schwach gelb, das trockene Chlf.-Extrakt ist ebenfalls gelb und wird durch alkoh. KOH rotorange gefärbt. (Boll. Chim. farmac. 33. 449; Chem.-Ztg. 18; Rep. 227.)

HEFELMANN.

Jorissen, Bestimmung minimaler Mengen fremder Substanzen in Spirituosen. Vf. empfiehlt, Amylalkohol in Spirituosen nach ROSE-STUTZER-REITMAIR im Anschluss an die von E. SELL in seinem Werk: „Über Branntwein“, gegebenen Einzelheiten auszuführen. (Rev. intern. falsific. 8. 12—13. 15/9. [4/8.]* Kongress f. angew. Chemie. Brüssel.)

SCHMITZ-DUMONT.

Lescoeur, Milchanalyse. Um Wasserszusatz zu ermitteln, wird die Milchprobe mit einer Spur gut getrocknetem, pulverisiertem Lab versetzt. Die Milch gerinnt fast augenblicklich. Man bestimmt D^{15} des Serums, welches zwischen 1,029 u. 1,031 schwanken darf, und den Trockenrückstand des Serums, dessen Grenzzahlen 67—71 g im Liter sind. Bleiben die ermittelten Werte unter den gegebenen Minimalsahlen, so ist Wässerung anzunehmen. Für 4% zugesetztes W. vermindert sich D^{15} des Serums um 0,001 und die Trockensubstanz um 2 g im Liter. (Rev. intern. falsific. 8. 12. 15/9. [4/8.]* Kongress f. angew. Chemie i. Brüssel.)

SCHMITZ-DUMONT.

J. Wauters, Zur Butterprüfung. Es werden als maßgebende Punkte bei der Unters. vorgeschlagen: A. Bestimmung von W., NaCl, Casein, Milchzucker. B. Untersuchung des Butterfettes. 1. Verhalten der Butter bei langsamem Schmelzen. 2. Bestimmung von D^{100} . 3. Prüfung mit dem Refraktometer, Oleorefraktometer oder Butyrefraktometer. 4. Mikroskopische Unters. des geschmolzenen Fettes u. des in Ä. unlöslichen Rückstandes. 5. Bestimmung der nichtflüchtigen, unl. Fettsäure nach HEHNER-ANGELL. 6. Bestimmung der flüchtigen, in W. l. Fettsäure nach REICHERT-MEISSL. 7. Bestimmung der Verseifungszahl von KÖTTSTORFER und 8. der Jodzahl nach HÜBL. (Rev. intern. falsific. 8. 12. 15/9. [4/8.]* Kongress f. angew. Chemie i. Brüssel.)

SCHMITZ-DUMONT.

Spinette, Bestimmung des Schmelz- und Erstarrungspunktes von Fetten. Es wird bei der Ermittlung des F. die besondere Beobachtung folgender genugsam bekannter Momente gefordert: 1. F. ist der Punkt vollständiger Durchsichtigkeit des Fettes. 2. Zur Bestimmung ist möglichst wenig Fett zu nehmen. 3. Am besten benutzt man ein Hg-Bad, bei Wasserbad ist destilliertes, frisch ausgekochtes W. zu nehmen. 4. Es ist auf langsame Temperatursteigerung zu achten, wie dies bequem

mit den Apparaten von ZUNE u. POHL-REDWOOD erreicht wird. Wird nach letzterem gearbeitet, so ist die Probenahme bei möglichst niedriger Temperatur auszuführen. Wenn möglich, kühlt man ab u. wartet wenigstens 4 Stunden, ehe die Bestimmung ausgeführt wird. (Rev. intern. falsific. 8. 13. 15/9. [4/8.*] Kongress f. angew. Chemie i. Brüssel.)

SCHMITZ-DUMONT.

C. Violette, *Mitteilungen über Butter und Margarine*. Vf. beschreibt die ursprünglich von O. HEHNER und A. ANGELI (1874) zur Bestimmung der flüchtigen und nichtflüchtigen Säure in Butter und Margarine eingehaltenen Methoden und erörtert an der Hand einer Reihe von verschiedenen Chemikern abweichend gefundenen Werte die Unverlässlichkeit des HEHNER-ANGELI-Verfahrens. Die bekannten Fehlerquellen: Verlust an flüchtigen Säuren bei der Verseifung mit alkoh. KOH-Lsg. durch Esterbildung und unvollständige Abdest. der flüchtigen Säure einerseits, ungenügende Auswaschung und Trocknung der nichtflüchtigen Säure andererseits, werden kurz

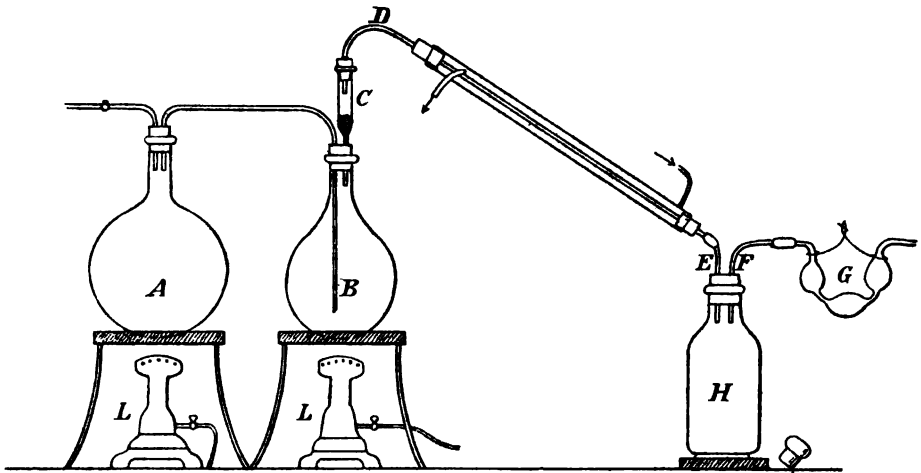


Fig. 57.

besprochen. Hierzu bemerkt Vf., daß er die fixen Säuren aus 10 g Butter durch 20-maliges Waschen mit einer Gesamtmenge von 5 l kochendem W. gereinigt und dann doch noch 1%, flüchtige Säure in den nichtflüchtigen gefunden habe. Es beruht dies auf der weit größeren Löslichkeit der flüchtigen Säuren (Buttersäure, Capronsäure etc.) in den fixen Fettsäuren gegenüber ihrer Löslichkeit in W. — Diese Fehlerquellen sollen vermieden werden durch das Verf. des Vfs., welches 1890 der Akademie vorgelegt wurde. Bei demselben wurde das Fett durch wss. KOH-Lsg. verseift. Diese zeitraubende Operation wurde späterhin durch die Methode von M. DUCLAUX ersetzt, so daß die Bestimmung der flüchtigen Säure nunmehr wie folgt ausgeführt wird: 5 g Butterfett werden in 25–30 ccm A. gelöst, eventuell zur Klärung der Lsg. schwach erwärmt, ein gleiches Vol. A. 95%, wird zugegeben, dann so viel einer mittelstarken alkoh. KOH-Lsg. von annähernd bekanntem Gehalt, daß etwa 250 mg KOH auf 1 g Fett kommen. Binnen 1 Stunde geht die Verseifung in der Kälte vor sich. Man bringt auf dem Wasserbad zur Trockne, löst in h. W., kocht einige Zeit zur völligen Vertreibung des A. und bringt die klare Fl. in B des Apparates Fig. 57. Derselbe ist ohne weiteres aus Fig. 57 verständlich. Der Dampfentwickler A faßt ca. 3 l, B 1–2 l, C enthält Glasperlen, G W. Die Seifenlsg. in

B wird mit einem Überschuß H_2PO_4 oder H_2SO_4 zersetzt und nun in bekannter Weise mit dem in *A* entwickelten Dampfstrom destilliert, bis das Gefäß *H* (ca. 750 ccm Kapazität) etwa halb gefüllt ist, dann wird es durch ein anderes ersetzt. (Forts. folgt.) (Rev. intern. falsific. 8. 8—11. 15/9.) SCHMITZ-DUMONT.

J. Wauters, *Das Saccharin, seine Verwendung zum Süßen des Bieres u. sein Nachweis in den Nahrungsmitteln*. In Belgien wird Saccharin außerordentlich häufig zum Süßen der Hausbiere „faro“ und „lambic“ verwandt, trotzdem eine Verordnung die Verwendung dieses sowie anderer Süßmittel als Surrogate für Zucker, in Nahrungsmitteln nur mit ausdrücklicher Angabe des Zusatzes durch deutliche Aufschrift, zuläßt. Diese Verordnung wird vielfach nicht befolgt oder umgangen. Die genannten Biere werden kurz vor dem Verkaufe mit Zucker präpariert. Bei den faro-Bieren genügt meist eine Bestimmung des spez. Gew., um einen Saccharinzusatz zu erkennen, da letzterer dasselbe bis zu 1,006 herabdrückt, während die mittlere Dichte der mit Rohrzucker präparierten Biere 1,016—1,024 beträgt. Diese Art der Prüfung ist bei den lambic-Bieren, deren D. überhaupt sehr schwankt, nicht anwendbar. Von den zum Nachweis des Saccharins im Biere empfohlenen Extraktionsverfahren giebt die Methode von BRUYLANTS gute Resultate. Neutralisation des Bieres mit Soda, Aufnehmen des Rückstandes mit A., Verdampfen der alkohol. Leg., Ansäuern u. Lösen des Rückstandes mit Phosphorsäure und Extraktion mit Ä. nach dem Ansäuern mit Phosphorsäure. Auch das Verf. von MOTTEN und LINDEMANN ist brauchbar. Für den Nachweis des Saccharins im ätherischen Rückstand kommt in erster Linie der süße Geschmack in Betracht. BÖRNSTEIN's Nachweis mit Resorcin und Schwefels. (Fluoreszenz) scheint eine Verwechslung des Saccharins mit anderen im Bier befindlichen Substanzen nicht auszuschließen. Die Methode von HERZFELD u. REISCHAUER beruht auf dem Nachweis des Schwefels; sie ist genau, aber nicht ganz leicht anführen. Vf. zieht die Anwendung des SCHMIDT'schen Verf. vor, welches auf der Umsetzung des Saccharins in Salicylsäure mittels Ätzkali beruht. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Salicylsäure neben Saccharin kann man nach HATTS erstere in die in W. wl. Bromsalicyls. überführen. — Werden die zu prüfenden Bierproben längere Zeit aufbewahrt, so tritt häufig Gärung und vollständige Zers. ein. Auch in solchen Fll. lassen sich noch Saccharin und Salicylsäure mit Sicherheit nachweisen. (Sucr. belge 1894. 578. Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. 1894. 774—82.) MEYER.

Louis Delaye, *Vollständige Analyse des Weines*. (Forts. von S. 462.) Das Referat über die gebräuchlichsten Verff. der Weinanalyse wird fortgesetzt u. beendet. (Rev. intern. falsific. 7. 199—204. Lüttich.) HEFELMANN.

Oechsner de Coninck, *Bestimmung des Harnstoffs*. Vf. hat viele Bestimmungen des Harnstoffs im Harn mit der Hypobromitmethode (nach YVON) und mit Na-Hypochlorit (nach LECOMTE) ausgeführt. Die letztere Methode giebt gewöhnlich etwas höhere Zahlen, aber die Übereinstimmung ist sehr befriedigend. Man bereitet die Hypochloritlg., indem man 60 g frisches Ca-Hypochlorit mit 600 g ausgekochtem, destilliertem W. auszieht. Die filtrierte Leg. wird mit einer Leg. von 120 g Na-Carbonat in 300 g W. vermischt. Der entstandene Nd. von Ca-Carbonat wird abfiltriert und das Filtrat auf einen Liter verd. Um die Harnstoffbestimmung auszuführen, gießt man 10 ccm Harn in einen kleinen Kolben von 185—200 ccm, füllt mit der Hypochloritlg. an und stopft. Die Abflußröhre wird mit destilliertem W. gefüllt. Das Gemisch wird allmählich erwärmt und der entwickelte N in einem graduirten Cylindern über W. gesammelt u. gewaschen. (Cr. Soc. de Biologie 1894. 457; Centr.-Bl. f. Physiol. 8. 434. 22/9.) SACHSE.

Allein und Gaud, *Über eine neue Zuckerbestimmungsmethode mit alkalischer Kupferlösung*. Da die fixen Alkalien einen Teil des Zuckers zerstören und so der

Bestimmung entziehen, verwenden Vff. eine ammoniakalische Kupferlösung, indem NH_3 erst bei 30–40-stündigem Erhitzen auf 100° im Rohr auf Zucker reagiert. 8,7916 g Kupfer werden in 93 g H_2SO_4 gelöst, mit dem gleichen Volum W. verd. und mit konz. NH_3 auf 1000 g aufgefüllt; 10 ccm dieser Lösung entsprechen 0,5 g Glucose. 10 ccm dieser Lösung werden mit 10 ccm in einem Kolben versetzt. Der Kolben ist mit dreifach durchbohrtem Stopfen versehen. Durch eine Bohrung ragt das Ausflusrohr einer MOHR'schen Bürette, die anderen dienen, um einen Strom Wasserstoffgas passieren zu lassen. Der Kolben wird bis gegen 80° auf dem Wasserbade erwärmt, dann läßt man unter fortwährendem Durchströmen des Gases die Zuckerlsg. eintropfen. Die Endreaktion besteht in einem deutlichen Verschwinden der blauen Farbe, das Kupferoxydul, welches entsteht, bleibt in der ammoniakal. Fl. gel. Die Methode giebt genaue Resultate. (J. pr. Chem. 30. 305–7. Marseille. École de Pharmacie.) FROMM.

v. Schroeder, A. Bartel, W. Schmitz-Dumont, Über Zuckerbestimmung und über die Zuckergehalte der Gerbmateriellen, Gerbextrakte, Gerbebrühen, sowie des unbeschwerten lohgaren Leders (Forts. von S. 718). Valonea (14,50% W.) 2,69% Zucker, 28,80% Gerbstoff — Trillo 2,41% Zucker, 43,50% Gerbstoff — Knoppfern (16,50% W.) 0,65% Zucker, 30% Gerbstoff — Rovegalle (15,0% W.) 1,13% Zucker, 29% Gerbstoff — Sumach (12,0% W.) 4,53% Zucker, 28% Gerbstoff — Canaigre 6,24% Zucker, 30% Gerbstoff. — *Holkmateriellen*: Edelkastanie (13,0% W.) 0,25% Zucker, 8,60% Gerbstoff — Eichenholz s. u. Eichenrinde — Quebracho (14,5% W.) 0,25% Zucker, 22% Gerbstoff — Gambier (Würfelcatechu) (17,19% W.) 1,85% Zucker, 47,18% Gerbstoff — Catechu (20,0% W.) 0,50% Zucker, 39,89% Gerbstoff. IV. *Gerbextrakte*: Fichtenrindenextrakt (45% W.) 7,84% Zucker, 25% Gerbstoff — Fichtennadelnextrakt (44,75% W.) 5,61% Zucker, 6,91% Gerbstoff und Kiefernadelnextrakt (23,24% W.) 15,25% Zucker, 10,06 Gerbstoff, als Gerbmateriel unbrauchbar. — Hemlockrindenextrakt (50,6% W.) 4,42% Zucker, 31% Gerbstoff — Kastanienholzextrakt (61% W.) 2,87% Zucker, 30% Gerbstoff — Eichenholzextrakt (60% W.) 3,07% Zucker, 28% Gerbstoff. (Schluß folgt.) (DINGL. Pol. J. 293. 281–87.)

SCHMITZ-DUMONT.

V. Schroeder, A. Bartel, W. Schmitz-Dumont, Über die Zuckerbestimmung und über die Zuckergehalte der Gerbmateriellen, Gerbextrakte, Gerbebrühen, sowie des unbeschwerten lohgaren Leders. (Schluß zu vorst. Ref.) V. Untersuchung über die Zusammensetzung und den Zuckergehalt normaler und mit Melasse verfälschter Quebrachoextrakte. Gelegentlich Untersuchung einer Reihe vermuthlich mit Melasse gefälschter Quebrachoextrakte wurde, um den Beweis dieser Fälschung zu erbringen, geprüft, mit welcher Genauigkeit zugesetzter Rohrzucker in einem derartigen Extrakt wiedergefunden werden kann. Bei zwei reinen Extrakten wurde nach Entfernung der Gerb- und Farbstoffe mit Pb-Essig, das Filtrat vom Pb-Nd., invertiert, dann Zucker bestimmt, zu weiteren Quantitäten der Extrakte wurden gewogene Mengen Rohrzucker zugesetzt, mit Pb-Essig gefällt, invertiert und Zucker bestimmt, der Überschufs dieser Bestimmungen über die ersteren, entsprechend dem zugesetzten Zucker, zeigte, daß derselbe so fast genau wiedergefunden wird (Fehler + 0,18 u. + 0,38%). Des weiteren wurden in 9 festen und 5 teigförmigen reinen Extrakten Trauben- und Invertzucker bestimmt im Mittel für festen 2,41%, bezw. 1,27%, für teigförmigen 2,94%, bezw. 1,08%. Auf dieser Grundlage zeigte die Ermittlung des Invertzuckers in den verfälschten Extrakten, der zu 7,98–18,33% gefunden, die Natur der Fälschung an. Ausserdem enthielt ein Extrakt noch 0,49% N, aus der Melasse herrührend, während reiner Extrakt nur 0,14% aufweist.

VI. Übersicht über die Beziehung der Gehalte an gerbenden Stoffen und Zucker für die wichtigsten Gerbmateriellen und Gerbextrakte.

Tabellarische Zusammenstellung des Zahlenmaterials aus III. und IV. (s. S. 719). Zum Schluss wird noch darauf verwiesen, daß neben den zuckerförmigen Stoffen andere der organischen Nichtgerbstoffe der Gerbmaterien an der Säurebildung sich beteiligen könnten, u. daß dann bei ein u. demselben Gerbmateriel ein wesentlicher Unterschied in der Wirkung sich zeigen würde, je nachdem es kalt oder heiß ausgelaugt, als Brühe oder Rohmateriel gebraucht wird.

VII. Über Zuckergehalte in Gerbebrühen. Es wird an verschiedenen Beispielen aus der Praxis dargelegt, wie im Verlauf der Gerbung in den Brühen Zucker ab- und Säure zunimmt; als besonders charakteristisch ist das Folgende hervorzuheben: in 5 Brühen einer Hamburger Rofslederextraktgerberei zeigt sich von der frischesten, bezw. stärksten, zu der ältesten, bezw. schwächsten Brühe der Umwandlungsprozefs des Zuckers in Säure durch die Gehalte in 100 ccm Brühe 1. 0,121 g Zucker, 0 157 g Säure, 2. 0,080 g Zucker, 0,161 g S., 3. 0,031 g Zucker, 0,180 g S., 4. 0,017 g Zucker, 0,226 g S., 5. 0,011 g Zucker, 0,244 g S. Überdies werden einige Laboratoriumsversuche angeführt, bei welchen in Gerbebrühen die Säuerung künstlich eingeleitet wurde. Ein solcher über 13 Tage ausgedehnt gab in 100 ccm Brühe am 1. 0,066 g Zucker, 0,000 g S., am 13. 0,006 g Zucker, 0,025 g S. Bei einem anderen blieb bei 0,453 g S. in 100 ccm die S-Bildung stehen, während der Zucker von 0,415 g in 100 ccm binnen 5 Tagen auf 0,053 g sank durch Zers. in gasförmige, bezw. flüchtige Prod. Vermutlich ist damit das Maximum der S-Bildung erreicht; obgleich in Übereinstimmung damit auch bei vielen S.-Bestimmungen in Brühen von Gerbereien ca. 0,5 g S. in 100 ccm als Maximum gefunden wurde, bleibt dieser Punkt noch weiteren Untersuchungen offen.

VIII. Resultate der Zuckerbestimmungen für unbeschwerte lohgare Leder. Es werden für die verschiedenen Ledergattungen die Grenz- u. Mittelwerte des Zuckergehaltes zusammengestellt, berechnet auf 18% W. im Leder; bei gefetteten Ledern (Riemen- u. Oberleder) ist nach Abzug des Fettes von der Analysensubstanz gleichfalls auf 18% W. berechnet worden. Als Maximum fand sich 1,40%, als Mittel aus 171 Analysen 0,25%. Bei zuckerbeschwerten schwankten die Mengen von 1,50%, bis 16%. Besprechung der beschwerten Leder wird einem besonderen Artikel vorbehalten. (DINGL. Pol. J. 293. 297—304. Chem. Labor. d. Forstakademie Tharand.)
SCHMITZ-DUMONT.

Technische Chemie.

J. Moritz, *Kritische Besprechung des Materials zur Weinstatistik für 1892*. Die erste Frage, welche Vf. kritisiert, lautet: „Ist das vorliegende Material geeignet, Schlüsse in betreff des Durchschnittscharakters der Weine aus den betreffenden Gebieten zu gestatten?“ In Betracht kommen hierbei der Main- u. Rheingau incl. das Kinzigthal (bei Gelnhausen), das Flußgebiet der Mosel, Nahe u. Glanthal, das Rheinthäl unterhalb des Rheingaaes, das mittel- und ostdeutsche Weingebiet, die bayer. Pfalz, Unterfranken u. Aschaffenburg, Königr. Sachsen, Württemberg, das Großherz. Baden, Hessen u. Elsass-Lothringen. Die Kritik gipfelt in dem Schlusse, 1. daß die Verteilung der untersuchten Proben über das deutsche Weinbauggebiet eine ungleich mäßige ist, 2. daß die Gesamtzahl der unters. Weine im Verhältnis zur Größe der betr. Weinbauggebiete nur gering ist, und 3. daß das vorliegende Material nicht ausreicht, um daraus Schlüsse in betreff des chem. Durchschnittscharakters der Weine in den einzelnen deutschen Weinbaugebieten zu gestatten. Trotzdem besitzen die bisher ermittelten Zahlen insofern schon jetzt einen hohen Wert, weil sie uns über die Zus. einer größeren Zahl ohne Zusätze erzeugter Weine Aufschluß giebt, und weil sie zeigen, daß in manchen Jahren die Zus. der Weine nicht unwesentlich von derjenigen abweicht, welche als maßgebend für unverfälschte Weine gilt.

Die zweite Frage: „In welchen Grenzen bewegen sich nach den vorliegenden Analysen die Gehalte der deutschen Weine an Extraktstoffen und Mineralbestandteilen, und welche Schlüsse lassen sich schon jetzt aus dem betreffenden Zahlenmaterial ziehen?“ wird hinsichtlich der Extraktstoffe dahin beantwortet, daß eine Änderung der in der Bekanntmachung vom 29. April 1892 festgesetzten Grenzzahl für den Mindergehalt der Weine an Extrakt zur Zeit nicht geboten erscheint. — Die Grenzzahl für Extraktstoffe nach Abzug der nicht flüchtigen Säuren wird hin und wieder unterschritten. Da diese Erscheinung unabhängig vom Jahrgang und Ursprungsort nur vereinzelt sich zeigt, so kann sie zur Zeit nur als eine Ausnahmeerscheinung angesehen werden, welche zu einer Änderung der bisherigen Grenzzahl eine Veranlassung nicht bietet. Es ist Aufgabe des Chemikers, in solchen Ausnahmefällen durch Prüfung aller in Frage kommenden Faktoren zu einem zutreffenden Urteile zu gelangen. — Das Gleiche gilt für die Extraktstoffe nach Abzug der freien Säuren.

Bezüglich der gesamten Mineralbestandteile zeigen die Analysen der Weine von 1892, daß in einigen Weinbaugebieten der durch die Bekanntmachung vom 29. April 1892 festgesetzte Mindestgehalt der Weine an Mineralstoffen nicht nur ausnahmsweise, sondern öfter u. in manchen Gegenden in der Regel nicht unerheblich unterschritten wurde. Im speziellen war von den Aschenbestandteilen der P_2O_5 -Gehalt der untersuchten Weine kein hoher (Max. 0,0691 g in 100 ccm bis 0,007 mg). Der K_2O -Gehalt kann sehr tief sinken, der Kalkgehalt schwankt zwischen 0,0046 und 0,0482 g in 100 ccm, die MgO von 0,0062—0,032 g. Die freie Gesamtsäure (als Weinstensäure) berechnet, welche bezüglich der Feststellung des Gallisierens wichtig ist, läßt erkennen, daß Weine mit erheblich niedrigerem Gesamt säuregehalt vorkommen, als man bisher angenommen hat; die kleinste Menge zeigt ein unterfränkischer Wein mit 0,327 g in 100 ccm. — Das *Verhältnis des Glycerin gehaltes zum Alkoholgehalte* bleibt bei jüngeren Weinen nicht selten hinter der unteren Grenzzahl zurück; das ungünstigste Verhältnis lieferte ein gallisierter 1892er Wein aus Sachsen mit 4,3, demselben folgt ein Württemberger Wein mit 4,4 (Naturwein), dann Weine aus der bayer. Pfalz mit 4,7 und 4,9. Weine mit einem Verhältnis von Glycerin zu A. von unter 7 : 100 kommen fast in allen Weingebieten und besonders in der Rhein- und Moselgegend, sowie in bayerischen Gebieten vor, weshalb es nicht gerechtfertigt erscheint, einen Wein allein auf Grund eines unter 7 liegenden A.-Glycerinverhältnisses zu beanstanden. (Arbb. Kais. Ges.-A. 9. 541—67.) PROSKAUER.

G. v. Georgievica, *Über den Einfluß der Struktur der Gespinnstfasern auf die Aufnahme von Farbstoffen*. Die vergleichenden Versuche Vfs. erstreckten sich auf folgendes Material: I. Gewöhnliche Baumwolle und in Kupferoxydammoniak gelöste u. mit 88. wieder gefällte Cellulose. II. Mercerisierte (mit Natronlauge von 22° Bé. behandelte) Baumwolle und ebenso behandelte gefällte Cellulose. Bei beiden Versuchareihen wurde mit Benzopurpurin 4B und Benzoazurin G gefärbt u. außerdem die Aufnahmefähigkeit für Tannin untersucht. III. Lose Wolle u. möglichst feiner Wollstaub. IV. Faseriger u. gepulverter Asbest. Die Verss. mit Baumwolle ließen nicht mit großer Schärfe ein bestimmtes Gesetz erkennen, was zum Teil vielleicht seinen Grund darin hat, daß das Lösen in Kupferoxydammoniak die Baumwolle gleichzeitig chemisch verändert, wie dies ja auch NÖLTING, PRUD'HOMME u. MANGIN annehmen. Immerhin war jedoch die Fixation der Farbstoffe auf dem faserigen Material eine bei weitem festere, als auf dem amorphen. Bei den Verss. mit Wolle u. Asbest zeigte sich jedoch deutlich, daß die faserige Struktur eine viel größere Aufnahmefähigkeit für Farbstoffe nach sich zieht. Faseriger Asbest nahm sogar mehr Farbstoff auf, als mercerisierte, amorphe Cellulose. Auch hier haften außerdem die Farbstoffe auf dem faserigen Material fester, als auf dem amorphen. Diese That-

sachen sind von Bedeutung für die Theorie des Färbeprozesses (vgl. folg. Abhandl.). (Mitt. d. Technol. Gewerbemuseums. Wien 1894. Sep. v. Vf.) MUHLERT.

A. Riche und G. Halphen, Neue Untersuchungen über Petroleum. Da russisches Petroleum neuerdings nach Frankreich importiert wird, suchen Vf. nach Unterscheidungsmerkmalen desselben vom amerikanischen Petroleum und nach Methoden, um rohes Petroleum von einem Gemenge aus raffiniertem Petroleum u. Rückständen zu unterscheiden. Die prozentuale Zusammensetzung der einzelnen Fraktionen ist bei allen Petroleumarten zu gleichartig, um als Unterscheidungsmerkmal zu dienen, die D. variiert bei den Petroleumarten gleicher Provenienz zu stark, auch die refraktometrischen Werte sind aus dem gleichen Grunde nicht verwendbar. Der Unterschied bei den Petroleumarten besteht hauptsächlich darin, daß die russischen Sorten spezifisch schwer sind und bei der Dest. wenig leichte KW-stoffe geben, während die amerikanischen reich an Paraffinen sind. Auf diesen Unterschieden beruht die Methode der Vf., welche die Lösl. der Petroleumarten gleicher D. beobachtet. Im Gefäß A nebenstehender Figur befindet sich eine Lsg. von gleichen Volumteilen Chlf. u. A. ($D_{15} = 93^\circ$). Dieselbe Lsg. befindet sich im bitubulierten Gefäß C. Öffnet man den Dreiweghahn R^1 , so daß A und C mit der Luft in Verb. stehen, und den Hahn R, so füllt sich die Bürette B mit der Chlf.-A.-Lsg. Ist die Bürette gefüllt, so wird R geschlossen und R^1 so gestellt, daß nur noch C mit der Luft in Verb. ist. Nunmehr kann man die Lsg. in der Bürette einstellen und titrieren. Man beobachtet den Punkt, bei welchem 4 g des zu untersuchenden Petroleums mit der Titrierlösung eine klare Lsg. geben. Brennpetroleum von der in Frankreich vorgeschriebenen D_{15} , 0,800 verbraucht, wenn

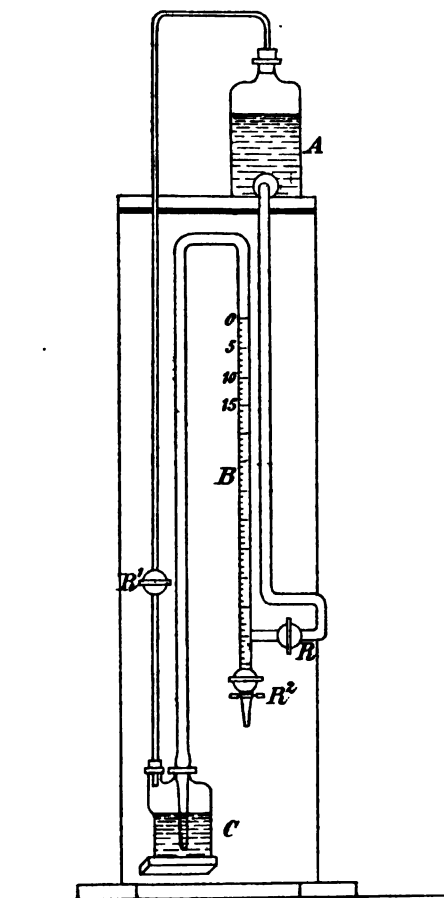


Fig. 58.

amerikanischen Ursprungs, 5,5–7,8 ccm, im Durchschnitt 6,6 ccm, wenn russischen Ursprungs 3,8–4,3 ccm, im Durchschnitt 4,0 ccm. — Rohpetroleumsorten werden einer sehr langsamen fraktionierten Dest. unterworfen und die Fraktionen D. 0,800 bis D. 0,820 zu obiger Bestimmung verwendet. Rohpetroleum selbst braucht zur Lsg. vielmehr Chlf.-A. als eine durch Dest. aus demselben gewonnene Fraktion der gleichen D. (J. pr. Chem. 30. 289–300. 1/10.) FROMM.

G. v. Georgievica, Über das Wesen des Färbeprozesses. In der Auffassung des Färbeprozesses stehen sich zwei Theorien gegenüber: die mechanische u. die chemische Theorie. Eine Vermittelung zwischen beiden sucht die WRTT'sche Theorie, welche die Färbung als eine Lsg. des Farbstoffes in der Faser auffaßt. Vf. hat die Frage über das Wesen des Färbeprozesses einer erneuten Prüfung unterzogen u. behandelt:

- I. Die chemische Theorie des Färbens,
- II. die WITT'sche Lösungstheorie,
- III. die mechanische Theorie des Färbens.

I. Die chemische Theorie des Färbens. a. Das Färben mit Fuchsin, Methylviolett u. Chrysoidin. Für die chemische Theorie des Färbens schienen die von KNECHT und andererseits von JACQUEMIN aufgefundenen Thatsachen zu sprechen, daß einmal Wolle aus den Legg. von Fuchsin, Methylviolett u. Chrysoidin, also von salzsauren Salzen der betreffenden Farbbasen, nur die Farbbasen aufnimmt, und zwar mit der Farbe der Salze derselben, während die Salzsäure quantitativ in der Flotte zurückbleibt, und daß Wolle aus einer heißen, fast farblosen Leg. von Fuchsin letzteres ebenfalls mit der Farbe seiner Salze fixiert. Vf. konnte die KNECHT'schen Angaben im allgemeinen bestätigen, nur ist hinzuzufügen, daß Wolle bei niedriger Temperatur (ca. 45°) auch einen kleinen Teil der Salze mit aufnimmt. Nun machte Vf. die auffallende Beobachtung, daß nicht nur Wolle u. Seide, sondern auch ganz indifferente Stoffe, wie poröser Thon oder Glasperlen, aus den Salzlegg. der genannten drei Farbstoffe nur die Farbbase, u. zwar unter Rotfärbung aufnehmen, während die damit verbunden gewesene Mineralsäure wiederum quantitativ in der Flotte zurückbleibt. Da nun nicht angenommen werden kann, daß diese Substanzen eine chemische Verwandtschaft zu den Farbbasen besitzen u. dadurch die Spaltung der Salze hervorrufen, bleibt nur die Möglichkeit, daß die Salze schon vorher gespalten, d. h. dissociiert waren. Dies erscheint auch nicht unwahrscheinlich, wenn man bedenkt, daß auch Ammoniaksalze in W. dissociieren. Bestätigt wird die Annahme durch die Beobachtung, daß eine Filtrierpapierrolle, mit dem unteren Ende in Fuchsinleg. tauchend, etwa 20 Äq. Salzsäure gegenüber 1 Äq. Farbbase aufsaugt, indem erstere vermöge ihrer größeren Diffusionsgeschwindigkeit dem Farbstoff gewissermaßen vorausseilt. Woraus besteht also die rote Farbe mit Fuchsin gefärbter Wolle? Daß sie kein aus Wollsubstanz und Farbbase bestehendes „Salz“ sein kann, dagegen spricht schon die oben erwähnte Entstehung der gleichen Färbung auf Thon oder Glas, wo von einem Salz keinesfalls die Rede sein kann. Daß sie weder dies, noch auch ein Carbonat sein kann, beweist folgender Vers. Entfärbt man in CO₂-freier Atmosphäre mit Fuchsin dunkelrot gefärbte Wolle durch Ammoniak u. wäscht nun mit CO₂-freiem W., so tritt momentan die rote Farbe wieder auf, während sonst Wolle sich in Legg. der farblosen Fuchsinbase erst allmählich und bei höherer Temperatur färbt. Nach Vf. besteht nun die rote Farbe mit Fuchsin gefärbter Wolle aus „gefärbter Rosanilinbase“. Dieselbe läßt sich in der That als dunkelviolettroter Nd. erhalten, wenn man Fuchsinleg. mit etwas mehr als der zur Bindung seines Salzsäuregehaltes erforderlichen Menge Natronlauge versetzt, oder indem man farblose Rosanilinbase mit W. behandelt oder in feuchter Atmosphäre erhitzt. Es findet hierbei eine Umlagerung der farblosen Carbinolform zu der gefärbten Ammoniumbase statt. Die gefärbte Rosanilinbase besitzt für Wolle und Seide das gleiche Färbvermögen, wie die entsprechende Menge Fuchsin, die Leg. des letzteren ist dagegen intensiver gefärbt, was auf eine intensivere Eigenfarbe desselben schließen läßt. Beim Färben mit Fuchsin nimmt also die Wolle aus dem dissociierten Salz der gefärbten Rosanilinbase letztere als solche auf. Die Carbinolform entsteht und ist beständig nur in alkal. Leg. Wird durch Waschen mit W. das Alkali entfernt, so tritt sofort Umlagerung zur gefärbten Form ein. Eine farblose wss. Leg. von Rosanilinbase existiert nicht. Die JACQUEMIN'sche fast farblose Leg. war ammoniakalisch. Daß sich die Wolle in ihr trotzdem färbt, erklärt sich dadurch, daß das Alkali nicht in gleichem Maße von der Wolle aufgenommen wird, wie die Rosanilinbase, welche sich nun, vom Alkali getrennt, sogleich zur gefärbten Form umlagert.

b. Das Färben mit Amidoazobenzolsulfosäure. Daß Wolle und Seide

andererseits die Rolle von Basen spielen könnten, wurde daraus gefolgert, daß z. B. Amidoazobenzolsulfosäure nicht mit seiner roten Eigenfarbe, sondern mit der gelben Farbe ihrer Salze aufgenommen wird. Nach Vf. sind dünne Legg. von Amidoazobenzolsulfosäure an sich gelb, also auch die damit hergestellten Färbungen. (In der Faser wird aber doch der Farbstoff gewissermaßen wieder konzentriert! D. Ref.) In einer sehr konz. Legg. von Amidoazobenzolsulfosäure kann Wolle dagegen dauernd rot gefärbt werden. — Daß endlich von einer Aufnahme der Farbstoffe in molekularem Verhältnis, was KNECHT behauptet hatte, nicht die Rede sein kann, wurde schon im Jahre 1891 von v. PERGER und ULRICH nachgewiesen. (Mitt. d. Technol. Gewerbemuseums. Wien 1894. Sep. v. Vf.)

MUHLERT.

G. A. Le Roy, *Die Entwicklung des latenten Bildes in der Photographie durch alkalische Hyperoxyde*. Die reduzierende Wirkung der alkalischen Hyperoxyde in wss. Legg. oder die des stark alkal. gemachten Wasserstoffsuperoxyds reduziert das in Gelatine verteilte Silberbromür u. Chlorür, wie es sich in dünner Schicht verteilt auf den photographischen Platten findet, die dem Lichte ausgesetzt gewesen sind. Die Reduktion erfolgt mit einer Intensität, die der Lichtwirkung nahezu proportional ist. Die wss. Legg. der alkal. Hyperoxyde können also zur Entwicklung des Bildes dienen. Indes ist das Entwicklungsvermögen der alkal. Hyperoxyde geringer, als das der gewöhnlich angewandten Entwickler. Die Expositionsdauer muß verlängert werden. Außerdem verliert das aus einem Gemisch von metallischem Silber und Silberoxyd bestehende entwickelte Bild in den Fixierbädern von Hyposulfit oder Sulfoeyanid an Intensität. (C. r. 119. 557. [1/10.*].)

SACHSSE.

Patente.

Société anonyme des Matières colorantes et produits chimiques de St. Denis, *Darstellung eines grünblauen basischen Farbstoffes*. Man führt Methyldiphenylamin (K. 282°) in konz. salzsaurer Legg. in die Nitrosoverb. über, fällt letztere mit Kochsalz und erhitzt sie nach dem Verf. der Patentschrift Nr. 68 557 in 40°/iger Essigsäure mit Diäthyl-m-amidophenol. Das ungelöste Reaktionsprod. ist ein blauer, basischer, ll. Farbstoff, der gebeizte Baumwolle licht- u. seifenecht anfärbt. (Patentbl. 15. 511. DRP. 75 127. 28/5. 92.)

O. M. Witt, Westend bei Berlin, *Darstellung eines am Stickstoff alkylierten Eurhodins*. Durch Behandlung von Benzyl- α -naphthylamin mit salzsaurem Amido-azo-p-toluol u. Erhitzen des zunächst als Zwischenprod. entstandenen Benzyleurhodins mit Alkylhaloiden und Holzgeist auf 120° entsteht unter Benutzung des im Patente Nr. 66 361 angegebenen Verf. ein neuer Farbstoff, der sich sowohl in W., als auch in A. mit gelbroter Farbe l. Die alkoh. Legg. zeigt eine schöne gelbgrüne Fluoreszenz. Die Legg. färben Seide, sowie tannierte Baumwolle in schönen, lachs- bis scharlachroten Tönen. (Patentbl. 15. 659. DRP. 75 911. 13/7. 93.)

A. Wendtland, Berlin, *Bleichen von Mineralöl*. Werden Naphtadestillationsrückstände zur Gewinnung von Vaseline behufs Bleichung mit Knochenkohle behandelt, so färben sie sich hierbei durch Oxydation leicht grün, indem sie Sauerstoff, welcher auf der Knochenkohle verdichtet ist, aufnehmen.

Zur Absorption dieses Sauerstoffs läßt man nach dem vorliegenden Verf. Methyl- oder Äthylalkohol, Ölsäure, trocknende Öle, Aldehyde oder Ketone in flüssigem oder dampfförmigem Zustande auf die Knochenkohle bis zur erfolgten Reduktion einwirken. (Patentbl. 15. 611. DRP. 75 656. 29/12. 92.)

Schluss der Redaktion: den 23. Okt. 1894.

Soeben erscheint:

100 000
Artikel.

16 Bände geb. à 10 M.
Unentbehrlich für Jedermann.

16 500
Seiten Text.

Brockhaus' **Konversations-Lexikon.**

14. Auflage.

9 500
Abbildungen.

Jubiläums-Ausgabe.
300 Karten. 130 Chromos.

980
Tafeln.

Wir empfehlen unsere Giesserei und Maschinenfabrik,

als Specialitäten:

Kessel, Schalen und Gefässe etc. für chemische Fabriken, Blei- und Zinkhütten, Glühgefässe, Retorten, Maschinentheile aller Art, sowie Bauguss - Säulen etc. Heizungs- u. Feuerungsanlagen, Kupeln, Spindeln etc.

Alle Aufträge, nach Zeichnung oder Modell, werden mit grösster Sorgfalt ausgeführt. — Referenzen zu Diensten.

Gebr. Girards,
Neuhütte bei Mechernich.

Wolff'sche

Rohr-Heiz-Apparate,

Deutsches Reichs-Gebrauchsmuster No. 18344,
empfehlen in allen Grössen

F. A. Wolff & Söhne,
Heilbronn.

Ein Apparat, welcher im Wasserbad 18 Liter Wasser mit 3 Ko. Steinkohlen, bei einer Atmosphäre Überdruck in einer Stunde verdampft, kann im Betriebe bei uns eingesehen werden.

E. Sachsse & Co.,

Leipzig.

Fabrik garantirt reiner

Aetherischer **Oele.**

Preislisten u. Muster
gratis.

Verlag von Leopold Voss in Hamburg.

Analytische Chemie **des Vanadins.**

Von
Valerian von Klecki.

1894. *N* 1.50.

Trocken-Anlagen

für flüssige und breiartige Materialien

baut als Specialität:

Action-Maschinenbau-Anstalt

vorm. Venuleth & Ellenberger, **Darmstadt.**

Grosses Interesse
 bietet unsere reichhaltige Muster-Collection in
 Buckskin, Kammgarn, Cheviots, Paletotstoffen u. Damentuchen.
 Man verlange Muster; Zusendung franco, ohne Verpflichtung zum Kaufen.
 Hervorragende Neuheiten. — Wirklich billige Preise.

Tuchausstellung Augsburg

Wimpfheimer & Cie.

für 2 Mk. 90 Pfg. 1,20 Mtr. Junitat- Kammgarn z. Hose.	für 5 Mk. 60 Pfg. 3,20 Mtr. Zwirn- Buckskin z. Anzug	für 6 Mark 5 Mtr. engl. Leder zu einem Anzug	für 7 Mk. 50 Pfg. 3 Mtr. marineblau Cheviot z. Anzug.
Für 8 Mk. 10 Pfg. 3 Meter 20 cm. Helios Buckskin zu einem complete Anzug	Für 11 Mk. 2 Meter hochfeines Diagonal zu einem Herrenpaletot	Für 13 Mk. 50 Pfg. 3 Meter Triumph - Cheviot zu einem complete Anzug	Für 18 Mk. 75 Pfg. 3 Meter Royal Kammgarn oder Cheviot zu einem Anzug
Für 7 Mk. 40 Pfg. 2 Meter Melton zu einem Paletot	Für 6 Mk. 5 Meter. Damentuch zu einem Kleide	Feuerwehr- Schwarze Tuche Livree-Forst Wasserdichte u. Billard- Stoffe Tuche etc.	

Muster franco
an Jedermann!

Stoffe bis zu den feinsten Qualitäten.

[166]

Ausstellung Erfurt 1893
grosse goldene Staatsmedaille.

Glas-Apparate
und -Instrumente

für Chemie und Technik.

Fritz Fischer & Röwer,

Stützerbach i. Thür.

Digitized by Google

Central-Blatt.

Vollständiges Repertorium
für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie.

Redaktion: Professor Dr. Rudolf Arendt
in Leipzig-Gohlis, Sidonienstrasse 7, I.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Dr. G. BODLÄNDER in Clausthal i/H. — Dr. E. FROMM in Freiburg i. B. — Dr. HEFELMANN in Dresden. — Prof. Dr. JANACEK in Agram. — Dr. RICH. JOS. MEYER in Berlin. — Dr. F. MÜHLERT in Prag. — Prof. Dr. W. NERNST in Göttingen. — Prof. Dr. F. NIES in Hohenheim. — Prof. Dr. R. SACHSSE in Leipzig. — Dr. A. SAUER in Heidelberg. — Dr. V. WACHTER in Nördlingen. — Dr. A. WIHTOL in St. Petersburg.

Verlag von LEOPOLD VOSS in HAMBURG, Hohe Bleichen 34.

LXV. Jahrgang (IV. Folge. VI. Jahrgang) Band II.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände.

Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben. Preis des Bandes 30 Mark.

Inhalt: Apparate. Emil Greiner, Eine neue automatische Pipette 825. — W. Hoffmeister, Ein verbesserter Trockenkasten 825. — Nic. Teclu, Der kontinuierlich wirkende Gasentwickler 826.

Allgemeine und physikalische Chemie. H. N. Warren, Ein galvanisches Element mit Magnesium 827. — V. Rothmund, Die Potenzialdifferenzen zwischen Metallen u. Elektrolyten 827. — S. Tanatar, Zur Theorie der elektrolytischen Dissociation 827. — P. Drude u. W. Nernst, Elektrostriktion durch freie Ionen 828. — F. W. Küster, Der Schmelzpunkt von Gemischen isomorpher Salze 828. — É. Etard, Experimentalunters. über die gesättigten Lösungen 828. — Launcelot Andrews, Annahme eines besonderen naszierenden Zustandes 829. — K. Auwers, Zur Frage der Konstitutionsbestimmung auf kryoskopischem Wege 830. — G. C. Schmidt, Über Adsorption 830. — W. Spring, Über das Vorkommen gewisser für den Flüssigkeits- oder Gaszustand charakteristischen Eigenschaften bei festen Metallen 831. — W. Ramsay und E. Aston, Die molekulare Oberflächenenergie von Mischungen sich nicht associierender Flüssigkeiten 831; Die molekulare Oberflächenenergie der Ester etc. 832. — W. Ramsay, Die Komplexität etc. von Flüssigkeitsmolekülen 832. — S. Tanatar, J. Choina u. D. Kozireff, Die Depression einiger Körper in Alkoholwassergemischen 832. — F. Kohlrausch, Über Widerstandsbestimmung von Elektrolyten mit konstanten oder mit Wechselströmen 832. — J. de Kowalski, Mischung von Flüssigkeiten 833. — F. Stohmann, Der Wärmewert der Bestandteile der Nahrungsmittel 833.

Anorganische Chemie. Herbert Mac Leod, Über Schuller's gelbe Modifikation des Arsens 833. — A. Joannis, Einwirkung von Phosphorwasserstoff auf Kalium- und Natriumammonium 834. — Th. Curtius u. F. Schrader, Metaldoppelsalze des Diammoniums und Diamids 834. — P. T. Walden, Über die Doppelchloride und Bromide von Calcium etc. mit Ferrihaloiden 836. — C. Häussermann, Ameisensaures Chromoxyd 836. — Launcelot Andrews, Einige Eigentümlichkeiten von Lösungen von Ferrirhodanid 837. — M. Carey Lea, Über Lösungen von metallischem Silber 837. — F. C. Phillips, Zur Kenntnis einer Form des Silbers etc. 837. — F. Foerster, Über die chemische Natur der Metalllegierungen 837.

Organische Chemie. M. Fileti u. G. Baldracco, Konstitution der Oxybehensäure 838. — M. Fileti u. G. Ponzio, Über das 2,3-Undekadion 839. — G. Gustavson, Produkte der Einwirkung des Chlors auf Trimethylen 839. — W. Vaubel, Der Benzolkern 839; Verhalten einiger stickstoffhaltiger Kerne gegen naszierendes Brom 840. — Albert

Baur, Neue Unterss. über den künstlichen Moschus 840. — Raoult Varet, Quecksilberpikrat 840; Einwirkung der Pikrinsäure etc. auf metallische Cyanide 841. — W. Vaubel, Zur Kenntnis der Triphenylmethanfarbstoffe 841. — Th. Curtius und G. M. Dedichen, Synthese von Benzolhydrazinen mittels Hydrazinhydrat 841. — Th. Curtius, Hydrazide und Azide organischer Säuren 842. 845. — Ch. Gossmann, Die Konstitution der Chinalkaloide 845. — Ch. Moureu, Über das Ecgonin etc. 845. — J. Klimont, Zur Technologie der Harzessenz 846. — B. Heise, Zur Kenntnis des Heidelbeerfarbstoffes 846. — A. G. Perkin und J. J. Hummel, Farbstoffe etc. 847.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie. H. Beckurts, Veränderungen, welche das Wasser der Ocker und Aller durch die Abwässer der Chlorkaliumfabrik der Gewerkschaft Thiederhall erleidet 848. — Augusto Pizzi, Zusammensetzung der Milch verschiedener Tiere 848. — Walter Busse, Pfeffer 849. — E. Utescher, Die alkalische Reaktion einiger Nahrungsmittel 850. — E. J. Lebedeff, Über Bröt aus kornradehaltigem Roggenmehl 851. — Carl Muzaközy, Reifegrad etc. der Käse 851. — G. Lange, Fälschung von Nahrungsmitteln 851. — A. Lam, Fälschung von Nahrungsmitteln 852. — A. Laubi, Fälschungen, beobachtet in der Schweiz 852. — J. Rochard, Verschiedene Fälschungen 852. — A. Bertschinger, Fälschungen, beobachtet in der Schweiz 853.

Analytische Chemie. Walter Colquhoun, Analyse durch Messung feuchter Gase 853. — F. Gantter, Über gasvolumetrische Methoden 854. — Hugo Laser, Die makroskopische Wasserunterss. etc. 854. — Charlotte F. Roberts, Die Titerstellung von Kaliumpermanganat bei der Eisenanalyse 854. — L. van Slyke, Bestimmung von Albumin in Kuhmilch 854. — H. Král, Die Bestimmung der salpetrigen Säure in ihren Verbb. etc. 854. — Carl Kippenberger, Kritische Studien der Methoden der Kohlensäurebestimmung in Trink- und Mineralwässern etc. 854. — Bogomolow, Anwendung von Farbstoffen etc. 855. — Arthur Bornträger, Über die Beeinflussung des Reduktionsvermögens der Invertzuckerlösungen etc. 855; Über den Einfluss der Volume der durch Bleiessig und etwas später noch durch Soda oder Glaubersalz hervorgerufenen Niederschläge etc. 855. — P. L. Aslanoglou, Die sauren Bestandteile der Weine 856.

Namenregister.

Andrews, L. 829. 837.	Étard 828.	Král, H. 854.	Roberts, C. F. 854.
Aslanoglou, P. L. 856.	Fileti, M. 838. 839.	Küster, F. W. 828.	Rochard, J. 852.
Aston, E. 831. 832.	Foerster, F. 837.	Lam, A. 852.	Rothmund, V. 827.
Auwers, K. 830.	Gantter, F. 854.	Lange, G. 851.	Schmidt, G. C. 830.
Baldracco, G. 838.	Gossmann, C. 845.	Laser, H. 854.	Schrader, F. 834.
Baur, A. 840.	Greiner, E. 825.	Laubi, A. 852.	Slyke, L. van 854.
Beckurts, H. 848.	Gustavson, G. 839.	Lea, M. C. 837.	Spring, W. 831.
Bertschinger, A. 853.	Häussermann, C. 836.	Lebedeff, E. J. 851.	Stohmann, F. 833.
Bogomolow 855.	Heise, R. 846.	Leod, H. M. 833.	Tanatar, S. 827. 832.
Bornträger, A. 855.	Hoffmeister, W. 825.	Moureu, C. 845.	Teclu, N. 826.
Busse, W. 849.	Hummel, J. J. 847.	Muzaközy, C. v. 851.	Utescher, E. 850.
Choïna, J. 832.	Joannis, A. 834.	Nernst, W. 828.	Varet, R. 840. 841.
Colquhoun, W. 853.	Kippenberger, C. 854.	Perkin, A. G. 847.	Vaubel, W. 839. 840.
Curtius, T. 834. 841.	Klimont, J. 846.	Phillips, F. C. 837.	841.
842. 845.	Kohlrausch, F. 832.	Pizzi, A. 848.	Walden, P. T. 836.
Dedichen, G. M. 841.	Kowalski, J. de 833.	Ponzio, G. 839.	Warren, H. N. 827.
Drude, P. 828.	Kozireff, D. 832.	Ramsay, W. 831. 832.	

Aleynige Inseraten-Aannahme
bei Rudolf Mosse
Annoncen-Expedition
für sämtliche Zeitungen
Deutschlands u. d. Auslands.

Hamburg, Berlin, Breslau, Chemnitz, Köln a. Rh., Dresden, Frankfurt a. M., Leipzig, Magdeburg, Mannheim, München, Nürnberg, Prag, Stuttgart, Wien, Zürich, London.

Anzeigen.

Insertions-Gebühren
für die
60 mm breite Petitzeile
20 Pfennige.

Verlag von Leopold Voss in Hamburg, Hohe Bleichen 34.

Zeitschrift für anorganische Chemie.

Herausgegeben von G. Krüss.

Probenummer gratis in den Buchhandlungen.

Apparate.

Emil Greiner, Eine neue automatische Pipette. (Fig. 59.) Die Pipette, deren Handhabung ohne weiteres aus der Figur erkannt wird, dient zur schnellen, genauen Abmessung von Fll., ohne daß Ansaugen mit dem Munde oder Einstellen auf eine Marke erforderlich ist. (New-York Section. [9/3.*]; J. Amer. Chem. Soc. 18. 643. September.)

BODLÄNDER.



Fig. 59.

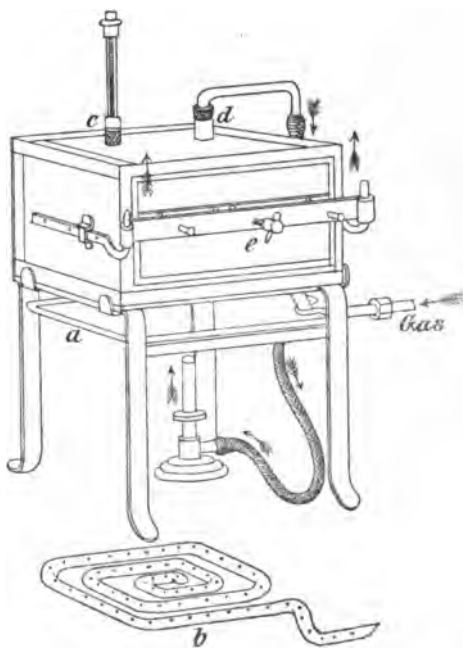


Fig. 60.

W. Hoffmeister, Ein verbesserter Trockenkasten. Um in dem gewöhnlichen kupfernen Kasten in einem beliebigen Gasstrome, z. B. Leuchtgas, oder auch im luttieren, resp. luftverdünnten Raume trocknen zu können, hat Vf. folgende einfache Veränderung daran angebracht. Das kupferne Gasrohr mündet innerhalb des Kastens (Fig. 60) in ein Schlangenrohr *b* mit feinen Öffnungen. Von den beiden oberen Öffnungen *c* und *d* trägt *c* das luftdicht eingefügte Thermometer, während *d* natürlich ebenfalls luftdicht ein nach unten gebogenes Glasrohr trägt, welches dann, wenn im Leuchtgas getrocknet wird, durch Kautschukschlauch mit einem Bunsenbrenner verbunden wird. Auf den Brenner setzt man zweckmäßigs eine Kappe von Messing-

drahtgewebe. Die Thür des Kastens muß luftdicht schließen, was von KÄHLER u. MARTINI in Berlin, die den Kasten liefern, durch elastisches Eisenblech und Schraube vollkommen erreicht wird. (Z. anal. Chem. 33. 437—38.) SACHSSE.

Nic. Teclu, Der kontinuierlich wirkende Gasentwickler. Derselbe ist in Fig. 61 dargestellt. Um den Apparat in Thätigkeit zu setzen, wird der Hahn *L* geschlossen, u. der Hahn *H* derart gestellt, daß die Gefäße *B* und *C* u. die Röhre *r* in Verbindung treten. Gießt man nun die zur Verwendung kommende Säure in das Gefäß *A*, so wird diese durch die Röhre *k* in das Gefäß *B* fließen und in diesem emporsteigen. Das Niveau derselben darf aber nicht das obere Ende der Röhre *i* übersteigen. Öffnet man den Hahn *L*, so gelangt die Säure tropfenweise oder in Form eines feinen Strahls durch die enge Röhrenspitze *s* in das Gefäß *C* auf das feste Entwicklungsmaterial, und das entwickelte Gas strömt gleichzeitig durch die Röhre *r* zu dem Verbrauchsorte und durch die Röhre *i* in das Gefäß *B*, wo es einen Druck auf die Säure ausübt. Hierdurch wird die Säure durch die Röhre *k* in das Gefäß *A* gehoben. Bei größerem Druck wird das Niveau der Säure unter das Röhrenende *n* zu stehen kommen, und der weitere Zufluß der Säure in das Gefäß *C* hört auf. Läßt die Spannkraft des Gases nach, dann wird im Gefäß *B* die Säure steigen und wieder in das Gefäß *C* tropfen. Es wird sich demnach der Zufluß der Säure entsprechend der entweichenden Gasmenge automatisch regeln. Die im Gefäß *C* sich bildende Salzlösung tropft fortwährend in das Gefäß *D*.

Die Einrichtung des Apparates gestattet ferner das Nachfüllen der Säure durch das Gefäß *A* und die Entleerung der Salzlösung durch die Abflußröhre *e* während der Thätigkeit des Entwicklers. Auch das feste Entwicklungsmaterial kann leicht ersetzt werden. Zu diesem Zweck wird zunächst durch Vermehrung des Säurezuflusses auf das Entwicklungsmaterial das Niveau der Säure in *B* so weit erniedrigt, daß der Säurezufluß aufhört, dann wird der Säurehahn geschlossen und der T-Hahn in jene Stellung gebracht, welche eine Verbindung des Gefäßes *B* mit der Röhre *r* herstellt. Unter diesen Umständen kann man den Pfropfen *G* entfernen

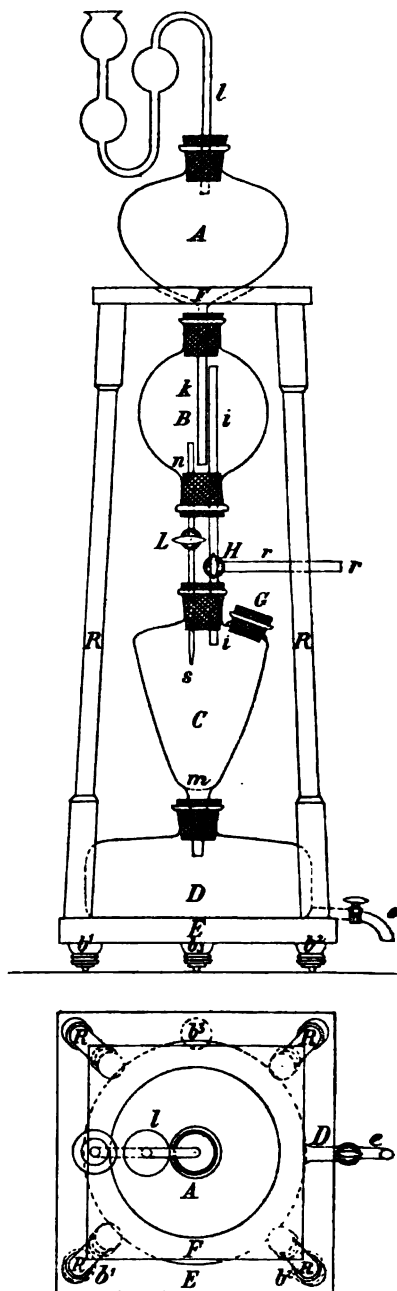


Fig. 61.

und neues Material eintragen. — Der Apparat wird von W. J. ROHRBECK's Nachfolger in Wien geliefert. (Z. anal. Chem. 33. 443–46.) SACHSE.

Allgemeine und physikalische Chemie.

H. N. Warren, *Ein galvanisches Element mit Magnesium*. Ein Element von sehr hoher elektromotorischer Kraft wird gebildet aus Magnesium in Chlorammonium u. Kupfer in Cuprichlorid u. HCl. (Chem. News 70. 179. Liverpool. 12/10.) BODL.

V. Rothmund, *Die Potenzialdifferenzen zwischen Metallen und Elektrolyten*. (Mit 13 Textfiguren.) Es wurden Quecksilber, sowie eine Anzahl flüssiger Amalgame im Kapillarelektrometer polarisiert, bis das Maximum der Oberflächenspannung erreicht war; im Sinne der Theorie von HELMHOLTZ besitzt das Metall gegen die Fl. im obigen Punkte keine Potenzialdifferenz. Das Maximum der Oberflächenspannung wurde aus der Steighöhe des Kapillarelektrometers manometrisch nach dem LIPP-MANN'schen Verf. gemessen, und zwar diente, um die Messung empfindlicher zu machen, hierzu ein offenes Paraffinmanometer; außerdem wurden zu beiden Seiten des Maximums eine größere Anzahl Bestimmungen ausgeführt und der gesuchte Wert der elektromotorischen Kraft graphisch interpoliert. Es ergeben sich so folgende Werte (die sich unübersichtlich in der Abhandlung zerstreut vorfinden; eine Zusammenstellung seiner Messungen giebt Vf. leider nicht):

Elektrode:	Potenzialdifferenz:
Hg in Normal- H_2SO_4	+0,926 Volt.
Hg in Normal-HCl	+0,560 „
Bleiamalgam in Normal- H_2SO_4	+0,008 „
Wismutamalgam in Normal- H_2SO_4	+0,478 „
Zinnamalgam in Normal-HCl	+0,080 „
Kupferamalgam in Normal- H_2SO_4	+0,445 „
Kadmiumamalgam in Normal- H_2SO_4	–0,079 „
Zinkamalgam in Normal- H_2SO_4	–0,587 „
Thalliumamalgam in Normal-HCl	–0,089 „

Das +-Zeichen deutet an, daß das Metall sich positiv gegen die Lag. ladet. Vf. hat sodann folgende galvanische Kombinationen untersucht:

Kombination:	Elektromotorische Kraft	
	beobachtet	berechnet
Hg HCl H_2SO_4 Hg	0,369	0,366
Bi-Am H_2SO_4 Hg	0,437	0,448
Sn-Am HCl Hg	0,534	0,480
Cu-Am H_2SO_4 Hg	0,458	0,481
Cd-Am H_2SO_4 Hg	1,090	1,005
Zn-Am H_2SO_4 Hg	1,472	1,513
Tl-Am HCl Hg	0,652	0,471

Die in vorstehender Tabelle unter berechnet angeführten Zahlen sind aus Summation der oben angegebenen, direkt ermittelten Potenzialdifferenzen erhalten. Im allgemeinen findet man gute Übereinstimmung zwischen Beobachtung u. Berechnung; es ist daraus zu schließen, daß an der Berührungsstelle der beiden Metalle in den Kombinationen der letzten Tabelle keine in Betracht kommenden Potenzialdifferenzen vorhanden sind. (Z. physik. Chem. 15. 1–32. 18/9. Phys.-chem. Lab. Leipsig.) NERNST.

S. Tanatar, *Zur Theorie der elektrolytischen Dissociation*. Vf. geht von der Überzeugung aus (über deren Begründung sich in seiner Notiz nichts vorfindet), daß,

wenn die elektrolytische Dissociation des Chlorwasserstoffs in wasserhaltigem A. kleiner sei, als in reinem W., dann auch die Lösungswärme des Gases entsprechend kleiner sein müsse. Auf diesem Wege gelangt er zu dem Ergebnis, daß der Chlorwasserstoff in zweifach normaler wss. Lsg. u. in 1,03-fach normaler Lsg. in ca. 44%,ig. A. beinahe gleich dissociiert ist. Vf. legt dieser Schlussweise Bedeutung bei, obwohl er selber findet, daß KCl in Alkoholwassergemischen bei seiner Auflösung mehr Wärme absorbiert, als in reinem W., und daß hier die stärkere Dissociation nicht die Ursache sein kann, weil KCl in W. fast völlig dissociiert ist. (Z. physik. Chem. 15. 117—23. 18/9. Odessa.)

NERNST.

P. Drude und W. Harnst, *Elektrostriktion durch freie Ionen.* Wenn eine Fl. elektrisiert wird, so muß sie sich, wie sich thermodynamisch nachweisen läßt, infolge der dielektrischen Polarisierung kontrahieren (Elektrostriktion), vorausgesetzt, daß ihre Dielektrizitätskonstante durch Kontraktion zunimmt; letzteres dürfte bei allen Fl. zutreffen. Im Sinne der Theorie der elektrolytischen Dissociation muß nun aber eine Salzlösung dielektrisch polarisiert sein, weil auf den Ionen freie Elektrizität sich befindet; es muß also mit der elektrolytischen Dissociation eine Kontraktion verbunden sein, die von der durch das elektrische Feld der Ionen erzeugten Elektrostriktion herrührt.

Vff. entwickeln die Formeln, welche die Größe dieser Kontraktion angeben; dabei stellt sich heraus, daß dafür der absolute Betrag und das Potenzial der auf jedem einzelnen Ion vorhandenen freien Elektrizität maßgebend ist; beide Größen sind aber zur Zeit unbekannt, so daß die Rechnung nicht durchzuführen ist. Wohl aber zeigt sich allgemein aus den D.-Bestimmungen verdünnter Salzlsg., daß hauptsächlich das nach den bekannten Regeln berechnete Molekularvolumen gelöster Elektrolyte mit fortschreitender Dissociation abnimmt u. in einigen Fällen sogar negativ wird; es liegt im Sinne obiger Theorie nahe, dies Verhalten dahin zu deuten, daß bei der elektrolytischen Dissociation allgemein ein Moment wirksam ist, das die D. des Lösungsmittels (Wasser) zu verkleinern sucht und auf die Elektrostriktion durch die freien Ionen zurückzuführen ist. Indem Vff. die Annahme machen, daß das Volumen des nicht dissociierten Moleküls gleich der Summe der Volumes der Ionen ist, eine jedenfalls annähernd zutreffende Voraussetzung, berechnen Vff. die Elektrostriktion in einer Anzahl Fälle; sie ergibt sich bei binären einwertigen Elektrolyten ungefähr gleich groß (8—11 ccm pro Grammolekül); Vff. berechnen daraus, daß das mittlere elektrische Feld der Ionen mehr als 20 000 Volt. betragen muß. (Z. physik. Chem. 15. 79—85.)

NERNST.

F. W. Küster, *Der Schmelzpunkt von Gemischen isomorpher Salze.* Vf. weist darauf hin, daß die von LE CHATELIER (84. I. 546) kürzlich untersuchten Salzpaare keineswegs isomorph sind, und daß sich daher recht komplizierte Verhältnisse ergeben haben. Das Gesetz für die Schmelzpunkte wirklich isomorpher Gemische wurde vom Vf. bereits vor einigen Jahren (92. I. 265) aufgefunden. Vf. bezeichnet ferner die von LE CHATELIER benutzte Methode (Temperaturmessung mittels Thermo-element des in einem kleinen Platintiegel befindlichen Salzgemisches) als zu ungenau für die Unters. derartiger Verhältnisse. (Z. physik. Chem. 15. 86—88. 18/9. Marburg.)

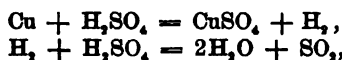
NERNST.

Etard, *Experimentaluntersuchungen über die gesättigten Lösungen. Dritte Abhandlung. Gleichzeitige Löslichkeit mehrerer Salze.* Es wurde die Löslichkeit mehrerer Salze innerhalb weiter Temperaturintervalle bestimmt. Die Untersuchungsmethoden werden nicht beschrieben, eine Bestimmung der Bodenkörper, mit denen die Lsgg. im Gleichgewicht waren, scheint nicht vorgenommen worden zu sein. Für die mit Chlornatrium u. Chlorkalium gesättigten Lsgg. ergeben sich folgende Werte der in 100 Teilen gesättigter Lsg. gelösten Mengen Salz:

	-20	0	20	40	60	80	100	120	140	160	180°
KCl	5,7	7,7	9,6	11,5	13,5	15,8	19,8	24,1	26,1	28,0	30,0
NaCl	21,3	21,3	21,3	21,3	21,3	20,7	18,8	16,5	16,4	16,4	16,4
Summe	27,0	29,0	30,9	32,8	34,8	36,7	38,6	40,6	42,5	44,4	46,4

Die Summe der gelösten Salze wächst geradlinig mit der Temperatur, und wenn man die Kurve fortsetzen würde, bis kein W. mehr zugegen ist, so würde die *Grenzttemperatur* 732° sein, d. h. die Temperatur des schmelzenden Chlorkaliums und die Salze wären dann im Molekularverhältnis NaCl : 4KCl gemischt. Ähnliche Gesetzmäßigkeiten glaubt der Vf. für die anderen von ihm untersuchten Salzpaare nachweisen zu können. Für das Gemisch KBr + KJ ist die Grenzttemperatur 638°, d. h. F. des reinen Jodkaliums, und das wasserfreie Gemisch hätte dann die Molekularzusammensetzung 7KBr.10KJ. Bei dem Paar KCl + KJ ist wiederum F. des Jodkaliums 638°, Grenzttemperatur, und dem wasserfreien Gemisch kommt die Formel 5KCl.6KJ zu. Beim Paar KCl + KBr ist F. des KBr 703°, Grenzpunkt, und die Zus. des Gemisches KCl + 2KBr. Werden die drei Salze KCl + KBr + KJ im Überschuss mit W. in Berührung gebracht, so geht zwischen -17 und +82° kein Chlorkalium in Lsg. Für das Gemisch KNO₃ + NaCl würde aus der Kurve folgen, daß bei 338°, dem F. des KNO₃, die Menge des W. in der Lsg. = 0 würde, u. daß hierbei auch die Löslichkeit des NaCl = 0 wird. Dem widersprechen aber die Vers. über die Löslichkeit von NaCl im geschmolzenen KNO₃, da bei 244° in dem geschmolzenen Gemenge 5,7, bei 338° 16,4 und bei 460° 29% NaCl vorhanden sind. Ähnlich verhält sich die Löslichkeit des Paares KNO₃ + KCl. Das Paar KNO₃ + AgNO₃ hat seine Grenzttemperatur bei 198°, dem F. des AgNO₃, und die Grenz-mischung hat das Molekularverhältnis 5AgNO₃ : 7KNO₃. Das Paar Ba(NO₃)₂ + BaCl₂ hat die Grenzttemperatur bei 474°, dem F. des Bariumnitrats, und steht dann im molekularen Verhältnis 3BaCl₂ : 5Ba(NO₃)₂. — (In allen Fällen mußten so große Extrapolationen vorgenommen werden, daß die an sich äußerst unwahrscheinlichen Ergebnisse nicht als erwiesen betrachtet werden können.) (Ann. Chim. Phys. [7.] 3. 275—88. Oktober.) BODLÄNDER.

Launcelot Andrews, *Über die Annahme eines besonderen naszierenden Zustandes*. Die Erscheinungen, welche man durch die Annahme eines besonderen status nascens des Wasserstoffes erklären will, lassen sich einfacher auf anderem Wege, namentlich durch direkte Einw. des Metalles erklären, bei dessen Auflösung angeblich Wasserstoff mit besonders starkem Reduktionsvermögen auftreten soll. Erhitzt man Kupfer in konz. H₂SO₄, so erfolgen nicht die Reaktionen:



sondern es wird primär Kupfer in Kupferoxyd nach der Gleichung verwandelt:



Erhitzt man sorgfältig gereinigtes Kupfer allmählich mit konz. H₂SO₄ bis zum Beginn der SO₂-Entwicklung, so bedeckt sich das Metall mit einer schwarzen Kruste, und wenn man es herausnimmt, wäscht und in HCl legt, so löst sich die Kruste unter Bildung von Kupferchlorid. Man mußte annehmen, daß, wenn primär bei der Berührung von Kupfer mit H₂SO₄ Wasserstoff aufträte, ein Teil davon entweichen würde, und ein solches Entweichen von Wasserstoff neben SO₂ findet auch statt, wenn man Zink mit konz. H₂SO₄ erhitzt. Dagegen besteht das beim Erhitzen von Kupfer mit H₂SO₄ entweichende Gas ausschließlich aus SO₂. Auf Zink wirkt teils die H₂SO₄ ein unter Bildung von ZnSO₄ und Wasserstoff, teils das in der H₂SO₄ durch Dissociation enthaltene SO₃ unter Bildung von ZnO und SO₂, auf Kupfer wirkt nur das SO₃ ein.

Bei der Bildung von SO_2 beim Erhitzen von Kohle mit H_2SO_4 , die bei gleicher Temperatur erfolgt, wie die Entwicklung aus Kupfer und H_2SO_4 , kann keinesfalls das intermediäre Auftreten naszierenden Wasserstoffs angenommen werden. Von den Reduktionsprodd. der Salpetersäure nimmt man gleichfalls häufig an, daß sie durch Einw. naszierenden Wasserstoffes entstanden. Wenn sich das so verhielte, müßten alle Metalle, die sich in HNO_3 lösen, dieselben Reduktionsprod. der HNO_3 liefern, da immer nur der naszierende Wasserstoff das reduzierende Agens wäre; in Wirklichkeit liefert jedes Metall spezifische Reduktionsprodd., und es treten z. B. NH_3 , Stickoxydul und Stickstoff niemals bei der Einw. von Wismut, Kupfer und Silber auf, während beim Auflösen von Eisen NH_3 gebildet wird. Jedes Metall hat eine besondere Art, den Sauerstoff direkt der HNO_3 zu entziehen und unbeständige Zwischenprodd. zu bilden. — Es spricht also keine Thatsache dafür, daß Elemente im Moment des Freiwerdens aus ihren Verb. andere Eigenschaften besitzen als in ihrem gewöhnlichen Zustande. (Proc. Iowa Acad. of Sc. Teil 4; Chem. News 70. 152—53. 28/9.)

BODLÄNDER.

K. Auwers, Zur Frage der Konstitutionsbestimmung auf kryoskopischem Wege. (Mit 3 Textfiguren.) Vf. hat durch PHUL eine Anzahl Bestimmungen der Gefrierpunkterniedrigung in Bzl. ausführen lassen, die folgende Resultate ergeben. Acetessigester und seine Substitutionsprodukte lieferten sämtlich normale Erniedrigungen; kleinere Abweichungen sind durch Unreinheiten der Präparate erklärbar. Ähnlich verhielten sich eine Reihe Oxalessigsäureester u. verwandte Substanzen. Auffallenderweise war auch das Diacetylaceton normal, trotzdem es Hydroxyl enthält (vgl. 94. I. 370); Vf. schließt, daß die Gruppen $-\text{CH}=\text{CHOH}$ und $-\text{CH}_2-\text{CHO}$, besw. $-\text{CH}_2-\text{CO}-$ und $-\text{CH}-\text{C}(\text{OH})-$ kryoskopisch gleichwertig sind. Die aliphatischen Oxymethylenverb. stimmen in dieser Hinsicht mit den Phenolen überein, die bisher allein unter den Hydroxylverb. eine Ausnahmestellung einnehmen. Auf diesem Gebiet kann die Gefrierpunkterniedrigung zur Entscheidung von Konstitutionsfragen also nicht herangezogen werden, wenigstens nicht in Benzollsg.

Für die Säurederivate organischer Basen findet Vf. die Regel, daß die Kurven der Formylsubstitutionsprodd. der sekundären Basen schwach ansteigend verlaufen (wie die der Formylketone und Formylsäureester), daß aber diejenigen der Formylderivate sämtlich steil ansteigen, wie es sämtliche Alkohole zeigen. Merkapthane sind im Gegensatz zu den Alkoholen kryoskopisch normal; leider ist die Zahl der zu untersuchenden Thioverb. wegen ihrer geringen Löslichkeit in Benzol ziemlich beschränkt. — Milchsäureester waren anomal, Ameisensäureester lieferte normale Werte, ebenso Pikrinsäure und o-Bromphenol. (Z. physik. Chem. 15. 33 bis 55. 18/9. Lab. Heidelberg.)

NERNST.

G. C. Schmidt, Über Adsorption. Es wurde die Menge Substanz bestimmt, die was. Legg. verschiedener Konzentration durch feste Stoffe entzogen wurde, und das Teilungsverhältnis berechnet, d. h. das Verhältnis der beim Gleichgewicht in Lag. befindlichen zu der adsorbierten Substanz. Zur Unters. gelangte die Adsorption von Jod, Essigsäure, Bernsteinsäure, Oxalsäure durch Kohle und von Pikrinsäure durch Cellulose; es zeigte sich, daß keineswegs die adsorbierte Menge der Konzentration proportional ist, sondern, daß die adsorbierte Menge bedeutend langsamer ansteigt, als sich unter der Annahme von Proportionalität berechnen würde. Vf. meint nun, daß, wenn es sich um eine feste Lag. bei der Adsorption handeln würde, Proportionalität zwischen der adsorbierten Menge und der Zahl der in Lag. befindlichen normalen Molekülen stattfinden müsse (? d. Ref.), daß man es daher hier mit einer ausgesprochenen Oberflächenwirkung zu thun habe. (Z. physik. Chem. 15. 56—64. Physik. Inst. Erlangen.)

NERNST.

W. Spring, *Über das Vorkommen gewisser für den Flüssigkeits- oder Gaskzustand charakteristischen Eigenschaften bei festen Metallen.* (Mit 4 Textfiguren.) Zwei Cylinder eines Metalles von 2 cm Durchmesser wurden mit möglichst ebenen Grundflächen versehen, dadurch, daß sie sorgfältig auf einer Präzisionsbank bearbeitet wurden. Durch Waschen mit Benzol wurden die letzten Spuren von Fett entfernt. Setzt man unmittelbar nach der Herstellung die beiden Cylinder auf einander, so haften die meisten Metalle gut auf einander, fast gar nicht Antimon und Platin. Werden die Cylinder einige 100° während mehrerer Stunden erwärmt u. gleichzeitig mit einer Druckschraube an einander gepreßt, so haften sie so fest, daß man sie nur mit Anwendung sehr starker Gewalt wieder auseinander reißen kann; es ist bemerkenswert, daß man auf diese Weise zwei Cylinder von Aluminium verbinden kann, bei welchem Metalle das Löten bekanntlich schwierig ist.

Noch auffallender sind die Resultate, wenn man zwei in der beschriebenen Weise präparierte Cylinder aus verschiedenem Metalle auf einander setzt und sie bei höherer Temperatur, jedoch noch erheblich unterhalb des Schmelzpunktes des niedrigst schmelzenden, einige Stunden auf einander preßt; hier fand eine so vollkommene Schweißung statt, daß beim Zerbrechen durch Drehung die Reiffläche keineswegs mehr durch die ursprüngliche Berührungsfläche ging. Es zeigte sich, daß offenbar eine gegenseitige Diffusion der Metalle stattgefunden hatte, und durch qualitative chemische Analyse ließ sich nachweisen, daß z. B. Zink u. Kupfer in einer Schicht von ca. 18 ccm; Kadmium und Kupfer in einer von 15 mm, mit einander vereinigt waren. Dies zeigt überraschend die hohe Diffusionsfähigkeit der Metalle im festen Zustande.

Schließlich weist Vf. durch einige Verss. nach, daß Metalle unterhalb ihres Schmelzpunktes flüchtig sind; werden z. B. zwei blanke Oberflächen von Zink und Kupfer bei ca. 400° einander sehr nahe gegenüber gestellt, so überzieht sich das Kupfer mit einer goldgelben Schicht von Messing; auch am Zink findet man einen schwachen bräunlichen Anflug, in dem sich qualitativ Kupfer nachweisen läßt.

Vf. macht ferner den Vers., die obigen Erscheinungen mit Hilfe der kinetischen Hypothese zu erklären; er macht die Annahme, daß bei den festen Körpern, wie bei den Gasen und Fll. nicht alle Moleküle bei gleicher Temperatur mit gleicher Geschwindigkeit schwingen. Je größer die Unterschiede in den Geschwindigkeiten sind, desto weicher sind die Stoffe, und umsomehr nähern sich ihre Eigenschaften denen der Fll. (Z. physik. Chem. 15. 65—78. Lab. Lüttich; Sep. v. Vf.) NERNST.

W. Ramsay und E. Aston, *Die molekulare Oberflächenenergie von Mischungen sich nicht associierender Flüssigkeiten.* Es wurden nach der früher (93. II. 708) beschriebenen Methode die Oberflächenspannungen von Flüssigkeitgemischen untersucht und speziell darauf geachtet, ob die Höhe, bis zu der eine Mischung zweier Fll. ansteigt, das Mittel von den Höhen ist, bis zu denen jede einzelne bei gleicher Temperatur ansteigen würde. Die Verss. zeigten, daß dies in einzelnen Fällen zutrifft, in anderen aber nicht. Es ergab sich, daß bei den Paaren Toluol u. Piperidin, Benzol und Kohlenstofftetrachlorid die molekulare Oberflächenspannung sich additiv aus den Komponenten des Gemisches berechnen läßt. Bei dem Paare Chlorbenzol und Äthylendibromid trifft obiger Satz nicht mehr zu, wohl aber ist der Temperaturkoeffizient der molekularen Oberflächenspannung der normale (d. h. der den nicht associierenden Fll. zukommende), und das mittlere Molekulargewicht der Gemische stimmt deshalb gut mit dem aus der Oberflächenspannung berechneten. Das vierte untersuchte Paar, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, giebt noch unregelmäßigere Resultate, wahrscheinlich deshalb, weil die eine Fl. associierende Kraft besitzt. Jedenfalls muß bereits aus den bisher untersuchten, wenn auch noch wenig zahlreichen Fällen geschlossen werden, daß die molekulare Oberflächenenergie der Fll. keine

einfachadditive Eigenschaft bildet. (Z. physik. Chem. 15. 89—97. 18/9. London.) NERNST.

W. Ramsay und E. Aston, *Die molekulare Oberflächenenergie der Ester und ihre Änderung mit der chemischen Konstitution*. Vf. haben die Konstanten k u. d der früher (93. II. 708) von RAMSAY und SHIELDS abgeleiteten Gleichung bestimmt:

$$\gamma s = \gamma(Mv)^{1/3} = k(\tau - d)$$

(γ = Oberflächenspannung, Mv = Molekulargewicht, τ = Temperatur) und folgende Werte gefunden:

Ester	Kritische Temperatur Grade Celsius	k	d
Methylformiat	214,0	2,042	5,9
Methylacetat	233,7	2,109	4,5
Methylpropionat	257,4	2,182	5,3
Methylbutyrat	281,25	2,220	3,75
Methylisobutyrat	267,55	2,248	5,25
Äthylformiat	235,4	2,020	4,5
Äthylacetat	251,0	2,226	6,7
Äthylpropionat	272,9	2,240	4,9
Propylformiat	264,85	2,110	4,85
Propylacetat	276,2	2,227	5,0

Offenbar bestimmt das Säureradikal den Wert von k , denn letzterer wächst mit dem Molekulargewicht von jenem. Die untersuchten Ester haben, wie aus den relativ kleinen Schwankungen von k zu schließen, das normale Molekulargewicht im flüssigen Zustande. (Z. physik. Chem. 15. 98—105. 18/9.) NERNST.

W. Ramsay, *Die Komplexität und Dissociation von Flüssigkeitsmolekeln*. Vf. giebt zunächst einen Auszug aus einer kürzlich erschienenen Abhandlung von GUYE (94. I. 712); sodann bespricht er die Methoden zur Bestimmung des Molekulargewichtes von Fll. Benutzt man die von RAMSAY u. SHIELDS (93. II. 708) kürzlich eingehender studierte Methode (die von EOTVOES herrührt! D. Ref.), so muß man bei Berechnung des Associationsfaktors die Annahme machen, daß eine Messung zweier Fll. eine solche molekulare Oberflächenenergie besitzt, wie sie sich aus dem Messungsverhältnis und den molekularen Oberflächenenergien der Bestandteile berechnet (s. o.). Vf. betont, daß letztere Annahme einer von VAN DER WAALS (94. I. 1041) kürzlich gemachten vorzuziehen sei, wonach der Associationsfaktor mit der Temperatur sich nicht ändern soll. (Z. physik. Chem. 15. 106—16.) NERNST.

S. Tanatar, J. Choina und D. Kozireff, *Die Depression einiger Körper in Alkoholwassergemischen*. Vf. finden, daß die durch nicht dissocierte organische Körper ($C_2H_4O_2$, CH_4O , C_2H_5O) verursachten Depressionen wenig von denen in reinem W. verschieden sind. Eine Ausnahme bildet Rohrzucker, dessen Depression durch Zusatz von A. etwa verdoppelt wird. Salze geben bei Alkoholzusatz ebenfalls bedeutend stärkere Depressionen. (Z. physik. Chem. 15. 124—25. 18/9. Lab. Odessa.) NERNST.

F. Kohlrausch, *Über Widerstandsbestimmung von Elektrolyten mit konstanten oder mit Wechselströmen*. Vf. betont gegenüber WILDERMANN (S. 188), daß bei großen elektrolytischen Widerständen der einfachen Brückenmethode gegenüber dem ziemlich primitiven, von WILDERMANN benutzten Verf. entschieden den Vorzug verdient, wobei anstandslos konstanter Strom benutzt werden darf. Es

lassen sich solche Widerstände aber auch mit Telephon und Wechselströmen messen, wenn man nur die störende elektrostatische Kapazität der Flüssigkeitszellen durch geeignet parallel geschaltete Kondensatoren eliminiert. Auf diesem Wege lassen sich bequem Widerstände von 700 000 Ohm bestimmen. (Z. physik. Chem. 15. 126 bis 130. 18/9. Straßburg.) NERNST.

J. de Kowalski, Mischung von Flüssigkeiten. Vf. hat versucht, eine Folgerung der Theorie von VAN DER WAALS zu prüfen, wonach zwei nur beschränkt sich gegenseitig lösende Fl. bei Anwendung starken Druckes in jedem Verhältnis mischbar werden müssen. Es mißlang dieses jedoch bei Isobutylalkohol und W., Äther und W., Anilin und W., trotzdem Drucke bis 1000 Atm. zur Anwendung kamen, und trotzdem das Flüssigkeitspaar Isobutylalkohol und W. bis nahe auf die Temperatur gebracht war, bei der von selbst völlige Mischbarkeit eintritt. Wohl aber gelang es, bei einem Gemisch von Äthylalkohol, Isobutylalkohol u. W., die in solchem Mengenverhältnis gewählt wurden, daß bei 22,4 eine in jedem Verhältnis mischbare Fl. entstand. Als dieses Gemisch bei 19,5° starkem Drucke unterworfen wurde, ward die Masse bei 880 Atm. homogen; wurde die Temperatur um einen halben Grad erniedrigt, so fand wiederum Schichtenbildung statt. Vf. vermutet, daß es für jedes Flüssigkeitspaar eine Art kritischer Temperatur giebt, unterhalb deren eine vollständige Mischung selbst bei Anwendung stärksten Druckes nicht stattfindet. (C. r. 119. 512—13. 24/9. Paris.) NERNST.

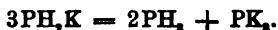
F. Stohmann, Der Wärmewert der Bestandteile der Nahrungsmittel. Vf. will in dieser Abhandlung keine neuen, noch nicht veröffentlichten Zahlen bringen, er beachtichtigt vielmehr, die Ermittlungen der Wärmewerte von physiologisch wichtigen Körpern, die sich in mehreren Abhandlungen zerstreut finden, zusammenzufassen, damit sie für praktische Zwecke bequem verwandt werden können. Wir verweisen bezüglich der einzelnen Angaben auf die Referate nach den ursprünglichen Originalabhandlungen des Vfs. I. Eiweißstoffe (91. II. 837). A. Eigentliche Eiweißstoffe, B. Albuminoide, C. Derivate der Eiweißkörper. II. Fette. A. Gewebefette des Tierkörpers, B. Butterfett, C. Pflanzenfette, D. Pflanzenwachse (90. II. 780). III. Kohlehydrate (92. I. 846). Vf. knüpft hieran noch Betrachtungen über den Begriff der Katalyse, die er als einen Bewegungsvorgang der Atome in Molekülen labiler Körper definiert, welcher durch Hinzutritt einer von einem anderen Körper ausgehenden Kraft erfolgt und unter Verlust von Energie zur Bildung von stabileren Körpern führt. Die katalytischen Vorgänge spielen eine überaus wichtige Rolle im Leben der Pflanzen wie der Tiere. Der ganze Verdauungsvorgang der Tiere von der ersten Aufnahme der Nahrung in die Maulhöhle bis zur Ausstoßung der Exkremente durch den After ist eine ununterbrochene Folge von katalytischen Vorgängen. Ganz gleiche Vorgänge hat man auch in der Pflanze. Als erstes Assimilationsprod. muß man bekanntlich nach BÄYER Formaldehyd ansehen, der sich aber nach dem Vf. nicht direkt zu Stärke kondensiert, sondern zunächst ein Bestandteil des Protoplasmamoleküls wird. Auch die Reduktionsprodd. der Salpetersäure, resp. Ammoniak, treten in das Protoplasmamolekül ein. Erfolgt nun durch katalytischen Anstoß ein Zerfall der labilen Protoplasmamoleküle, so kann dabei Eiweiß, Stärke, Fett hervorgehen, während ein Kern übrig bleibt, an den sich von neuem Formaldehyd und ammoniakartige Moleküle anlagern können, um neue Protoplasmamoleküle zu bilden. (Z. Biolog. 31. 364—91; Sep. v. Vf.) SACHSSE.

Anorganische Chemie.

Herbert Mac Leod, Über Schuller's gelbe Modifikation des Arsens. Durch Destillation von reinem, namentlich auch schwefelfreiem Arsen im Vakuum oder bei

gewöhnlichem Druck in einer CO_2 -Atmosphäre bildet sich ein schwacher gelber Anflug, der sehr unbeständig ist u. schon nach einer Minute in die gewöhnliche schwarze Modifikation übergeht. Die nämliche Modifikation des Arsens wurde 1882 von SCHULLER beobachtet. (Vgl. RETGERS 93. II. 641.) (British Association, Oxford Meeting, Section B; Chem. News 70. 139. 21/9.) BODLÄNDER.

A. Joannis, *Einwirkung von Phosphorwasserstoff auf Kalium- und Natriumammonium*. Leitet man Phosphorwasserstoff in Kaliumammonium, das in flüssigem Ammoniak gelöst ist, so verschwindet der Phosphorwasserstoff allmählich, und dafür entwickelt sich Wasserstoff. Man erhält zuletzt eine das Licht sehr stark brechende Fl., die in dieser Beziehung dem Schwefelkohlenstoff ähnelt. Lässt man dann das Ammoniak entweichen, so scheiden sich feine weisse Nadeln ab, welche die Zus. PH_3K haben. Sie sind also dem Kaliumamidür NH_3K analog zusammengesetzt, und die Verb. kann daher *Kaliumphosphidür* heißen. Leitet man Phosphorwasserstoff in eine Lsg. von Natriumammonium in flüssigen Ammoniak, so sind die Erscheinungen ganz ähnlich, und man erhält ebenfalls eine das Licht stark brechende Fl. Kühlt man dieselbe stark ab, so gesteht sie zu einer festen M. Lässt man aber das Ammoniak allmählich bei 0° entweichen, so erhält man keine krystallisierte Substanz. Die M. bleibt flüssig und enthält gleichzeitig *Natriumphosphidür* und Ammoniak. Erhitzt man diesen flüssigen Rückstand zuletzt auf $65-69^\circ$, so erhält man endlich eine feste, weisse M. Wärme zers. diese Verb. unter Phosphorwasserstoffentwicklung nach der Gleichung:



W. entwickelt ebenfalls Phosphorwasserstoff. (C. r. Soc. de Biologie 119. 557—59. [1/10].) SACHSSE.

Th. Curtius u. F. Schrader, *Metall doppelsalze des Diammoniums und Diamids*. Wie man in den Ammoniaksalzen das einwertige Radikal „Ammonium“ (NH_4) annimmt, müßte man in den Hydrazinsalzen das zweiwertige Radikal „Diammonium“ ($\text{H}_2\text{N}_2\text{NH}_2$) voraussetzen. Wie das Ammonium infolge seiner Eigenschaften den Alkalimetallen an die Seite gestellt wird, so wäre das Diammonium den Erdalkalimetallen zuzuweisen, und in der That scheinen die Schwerlöslichkeit seines Sulfates und das Unvermögen, Alaune zu bilden, darauf hinzuweisen. — Aus der Beständigkeit des Monohydrats des Diammoniums, sowie derjenigen seiner Salze, welche nur mit 1 Mol einer einbasischen Säure gebildet sind, geht indessen hervor, daß das Diammonium nicht nur als zweiwertiges Radikal (N_2H_6), sondern auch als einwertiges Radikal (N_2H_5) fungieren kann. So bildet das Diammonium den Erdalkalien entsprechend zwar keine Alaune, wohl aber den Ammoniumverb. entsprechend Doppelsulfate des Typus $(\text{N}_2\text{H}_5)_2\text{SO}_4 \cdot \text{R}'\text{SO}_4$, in denen R' Cu, Ni, Co, Fe, Mn, Cd, Zn bedeuten kann, welche sehr beständig sind und alle ohne Krystallwasser krystallisieren. Sie fallen als krystallinische Ndd. bei der Vereinigung der Legg. der Komponenten. — Den Ammoniakverb. $\text{R}'\text{SO}_4 \cdot 4\text{NH}_3$ und $\text{R}'\text{SO}_4 \cdot 6\text{NH}_3$ entsprechen wieder analoge Verb. des Diamids $\text{R}'\text{SO}_4 \cdot 2\text{N}_2\text{H}_4$ und $\text{R}'\text{SO}_4 \cdot 3\text{N}_2\text{H}_4$. Diese Salze entstehen durch Behandlung der oben beschriebenen mit NH_3 oder durch direkte Vereinigung der Legg. von Hydrazinhydrat und der der betreffenden Metallsalze; R' kann hier Zn, Cd, Ni, und auch Co bedeuten. — Die Doppelchloridsalze des Diammoniums leiten sich einmal von den Typen $\text{N}_2\text{H}_5\text{Cl}$, $\text{R}'\text{Cl}$, und $(\text{N}_2\text{H}_5\text{Cl})_2 \cdot \text{R}'\text{Cl}$, in welchen R' Hg, Cd, Zn, Sn, bedeuten kann, ab. Diese zwei Reihen entsprechen analogen Reihen der Ammoniumchloride, ihre Darst. ist erschwert durch ihre leichte L. in W. und durch das gleichzeitige Entstehen beider Salze. Die meisten dieser Salze erhält man aus W. (Hg, Cd) oder aus A. (Hg, Zn, Sn) krystallisiert, u. zeigen dieselben scharfe FF. —

*Analogie in der Zusammensetzung zwischen den Doppelsalzen des Diammoniums und Diamids
und den Ammoniumsätzen und Ammoniakverbindungen.*

	Diammoniumsätze.	Ammoniumsätze.
Sulfate.	Diammonium-Kupfersulfat, $(N_2H_5)_2SO_4 \cdot CuSO_4$ " Kobaltsulfat, $(N_2H_5)_2SO_4 \cdot CoSO_4$ " Nickelsulfat, $(N_2H_5)_2SO_4 \cdot NiSO_4$ " Ferrosulfat, $(N_2H_5)_2SO_4 \cdot FeSO_4$ " Mangansulfat, $(N_2H_5)_2SO_4 \cdot MnSO_4$ " Zinksulfat, $(N_2H_5)_2SO_4 \cdot ZnSO_4$ " Kadmiumsulfat, $(N_2H_5)_2SO_4 \cdot CdSO_4$	Ammonium-Kupfersulfat, $(NH_4)_2SO_4 \cdot CuSO_4 \cdot 6H_2O$ " Kobaltsulfat, $(NH_4)_2SO_4 \cdot CoSO_4 \cdot 6H_2O$ " Nickelsulfat, $(NH_4)_2SO_4 \cdot NiSO_4 \cdot 6H_2O$ " Ferrosulfat, $(NH_4)_2SO_4 \cdot FeSO_4 \cdot 6H_2O$ " Mangansulfat, $(NH_4)_2SO_4 \cdot MnSO_4 \cdot 6H_2O$ " Zinksulfat, $(NH_4)_2SO_4 \cdot ZnSO_4 \cdot 6H_2O$ " Kadmiumsulfat, $(NH_4)_2SO_4 \cdot CdSO_4 \cdot 6H_2O$
Chloride.	Einfach-Diammoniumzinkchlorid, $N_2H_5Cl \cdot ZnCl_2$ Zweifach-Diammoniumzinkchlorid, $(2N_2H_5Cl) \cdot ZnCl_2$ Einfach-Diammoniumkadmiumchlorid, $N_2H_5Cl \cdot CdCl_2$ Zweifach-Diammoniumkadmiumchlorid, $(2N_2H_5Cl) \cdot CdCl_2$ Zweifach-Diammoniumquecksilberchlorid, $(2N_2H_5Cl) \cdot HgCl_2$ + $4H_2O$ Einfach-Diammoniumzinnchlorid, $N_2H_5Cl \cdot SnCl_4$ Zweifach-Diammoniumzinnchlorid, $(2N_2H_5Cl) \cdot SnCl_4$	Einfach-Ammoniumzinkchlorid, $NH_4Cl \cdot ZnCl_2$ Zweifach-Ammoniumzinkchlorid, $(2NH_4Cl) \cdot ZnCl_2$ + H_2O Einfach-Ammoniumkadmiumchlorid, $NH_4Cl \cdot CdCl_2$ Zweifach-Ammoniumquecksilberchlorid, $(2NH_4Cl) \cdot CdCl_2$ Zweifach-Ammoniumkadmiumchlorid, $(2NH_4Cl) \cdot CdCl_2$ Einfach-Ammoniumzinnchlorid, $(2NH_4Cl) \cdot CdCl_2$ Zweifach-Ammoniumzinnchlorid, $(2NH_4Cl) \cdot SnCl_4$
	Diamidverbindungen.	Ammoniakverbindungen.
Sulfate.	Nickelsulfatdiamid, $NiSO_4 \cdot 3N_2H_4$ Zinksulfatdiamid, $ZnSO_4 \cdot 2N_2H_4$	Nickelsulfatammoniak, $NiSO_4 \cdot 6NH_3$ Zinksulfatammoniak, $ZnSO_4 \cdot 4NH_3$
Chloride.	Kadmiumchloriddiamid, $CdCl_2 \cdot 2N_2H_4 + H_2O$ Zinkchloriddiamid, $ZnCl_2 \cdot 2N_2H_4$	Kadmiumchloridammoniak, $ZnSO_4 \cdot 4NH_3$ Zinkchloridammoniak, $ZnCl_2 \cdot 4NH_3$

Mit den Metallchloriden vom Zn und Cd bildet das Diamid Verbb. vom Typus $R''Cl_2 \cdot 2N_2H_4$, welche den Ammoniakverbb. $R''Cl_2 \cdot 4NH_3$ entsprechen. — In der Tabelle auf S. 835 sind die von Vffn. dargestellten Diammoniumsalze und Diamidverbb. zum Vergleich mit den entsprechenden Ammoniumsalzen u. Ammoniakverbb. zusammengestellt. — Hydrazin wird von Hydroxylamin leicht durch sein Verhalten gegen Goldchloridlsg. unterschieden, da diese Lösung von Hydrazin, nicht aber von Hydroxylamin reduziert wird. Um NH_2 neben Hydrazin nachzuweisen, muß das Hydrazin durch Schütteln mit Benzaldehyd u. Ausäthern zunächst entfernt werden. Ist in der rückständigen Lsg. außer dem NH_2 auch noch Hydroxylamin vorhanden, so müssen die Chloride beider Basen durch Platinchlorid getrennt werden. — Bei der Zers. verdd. Lsgg. von Hydrazin bildet sich NH_3 ; es ist bisher kein Hydroxylamin dabei nachzuweisen gewesen, auch entwickelt sich kein Gas. — Molybdäntrioxyd wird von Hydrazinhydrat zu Dioxyd reduziert, Wolframtrioxyd kaum angegriffen, chromsaure Salze werden reduziert und daraus durch einen Überschuß des Reagens Chromhydroxyd gefällt. Ähnlich verhalten sich Eisenoxydsalze u. Mangan-salze. (J. pr. Chem. 50. 311—46. 15/9. [Juli 1893.] Kiel. Chem. Univ.-Inst.) FROMM.

P. T. Walden, *Über die Doppelchloride und Bromide von Calcium, Rubidium, Kalium u. Ammonium mit Ferrihaloiden, nebst einer Beschreibung von 2 Ferroferri-doppelsalzen*. Es konnten nur die folgenden Doppelhaloide dargestellt werden, und es muß angenommen werden, daß andere Doppelhaloide von Eisen mit K, Rb, Cs und NH_4 nicht existieren.

Typus 3:1	Typus 2:1	Typus 1:1
$Ca_3FeCl_6 \cdot H_2O$	$Ca_2FeCl_6 \cdot H_2O$	$CsFeCl_6 \cdot \frac{1}{2}H_2O$
—	$Ca_2FeBr_6 \cdot H_2O$	$CsFeBr_6$
—	$Rb_3FeCl_6 \cdot H_2O$	—
—	$Rb_2FeBr_6 \cdot H_2O$	—
—	$K_3FeCl_6 \cdot H_2O$	—
—	$(NH_4)_3FeCl_6 \cdot H_2O$	—

Die Doppelchloride sind sämtlich rot mit Ausnahme des strohgelben Salzes $CsFeCl_6 \cdot \frac{1}{2}H_2O$. Die Farbe nimmt bei den Salzen vom Typus $H_4FeCl_6 \cdot H_2O$ vom tief rubinroten Ammonsalt über das Cäsium- und Rubidiumsalz bis zum Kaliumsalz ab, welches die Farbe des Kaliumdichromats besitzt. Die Doppelbromide sind dunkelgrün bis schwarz und ganz undurchsichtig; keines von den Doppelbromiden konnte aus reinem W. umkrystallisiert werden. Doppeljodide konnten nicht dargestellt werden. — Aus einer Lsg. von Ferribromid u. Bromkalium konnte kein Ferri-doppelsalt erhalten werden; vielmehr schied sich aus einer solchen Lsg., die einen Überschuß von Brom inhielt, ein dunkelgrünes undurchsichtiges Salz der Zusammensetzung $KBr \cdot FeBr_2 \cdot 2FeBr_3 \cdot 3H_2O$ in Würfeln aus u. aus einer Lsg. von Ferribromid und Bromrubidium das analog zusammengesetzte, in Würfeln krystallisierende Salz $RbBr \cdot FeBr_2 \cdot 2FeBr_3 \cdot 3H_2O$. (Am. J. Science, SILLIMAN [3] 48. 283—90. Oktober. Sheffield Scientific School. New-Haven. Conn.)

BODLÄNDER.

C. Häussermann, *Notiz über das Ameisensäure Chromoxyd*. Feuchtes Chromoxyd wird von Ameisensäure (D. 1,15—1,2) beim Erhitzen mit dunkelgrüner Farbe gel.; aus der erkaltenden Lsg. krystallisiert *ameisensaures Chromoxyd* mit $\frac{4}{3}H_2O$, welches Exsikkatortrocken noch $3H_2O$ und nach dem Erwärmen auf 100—110° noch $1\frac{1}{2}H_2O$ enthält. Das Chromiformiat ist wl. in k. W., ll. in heißem W. und in sd. 96%ig. A. und zum Beizen von mit Alizarin zu färbender Baumwolle ebenso wie das Acetat zu verwenden. (J. pr. Chem. 50. 383—84. 15/9. [Aug.] Stuttgart.)

FROMM.

Launcelot Andrews, *Einige Eigentümlichkeiten von Lösungen von Ferrirhodanid*. KRÜSS u. MORAHT (89. II. 738. 808) u. MAGNANINI (91. II, 613) haben gefunden, daß wss. Legg. von Ferrirhodanid bei der Verdünnung schneller an Intensität der Färbung verlieren, als der Verdünnung entspricht, und MAGNANINI hat aus der bei Zusatz von überschüssigem Rhodankalium oder Eisenchlorid eintretenden Verstärkung der Farbe geschlossen, daß die zunehmende elektrolytische Dissociation die Ursache des allmählichen Verschwindens der Färbung bei der Verdünnung sei. Es wäre aber auch möglich, daß die hydrolytische Dissociation des Eisenrhodanids in Eisenhydroxyd u. Rhodanwasserstoff bei diesen Vorgängen beteiligt ist. Um die hydrolytische Dissociation auszuschließen und die elektrolytische zu verringern, hat der Vf. Legg. von Ferrirhodanid in wasserfreiem Amylalkohol kolorimetrisch untersucht. Es zeigte sich, daß die Farbe amylalkoh. Legg. ebenso intensiv ist, wie die Farbe viermal so konzentrierter wss. Legg., und dies steht im Einklange mit der Annahme des Einflusses hydrolytischer oder elektrolytischer Dissociation auf wss. Legg. Dagegen zeigten Versuche mit amyl- u. äthylalkohol. und mit äth. Legg. von Ferricyanid, daß die Färbung bei der Verdünnung rascher abnimmt als der Verdünnung entspricht. Dies könnte nur durch elektrolytische Dissociation erklärt werden, aber gegen eine solche spricht die merkwürdige Beobachtung, daß die molekulare Leitfähigkeit der nicht wss. Leg. bei der Verdünnung nicht zu-, sondern abnimmt. Ähnlich verhalten sich nach KLOBUKOFF Legg. von HCl in Ä. u. in Amylalkoh. Eine Erklärung dieser Beobachtungen kann der Vf. noch nicht geben. (Proc. Iowa Acad. of Sc. Teil 4; Chem. News 70. 165—66. 5/10.)

BODLÄNDER.

M. Carey Lea, *Über Lösungen von metallischem Silber*. Das allotrope Silber bildet kolloidale Legg., die aber vollkommen und durchsichtige Legg. sind, was aus der Beobachtung des unter 90° zur Sehlinie durch die Fl. hindurchtretenden Sonnenlichtes hervorgeht. Die Legg. sind auch beständig, da eine vor drei Jahren aufgestellte, durch die Einw. von Ätzkali und Dextrin breitete Leg. allotropen Silbers gefärbt und vollkommen durchsichtig geblieben war, obwohl sie ungeschützt dem Tageslicht ausgesetzt gewesen war und unter dem Einfluß desselben einen Teil ihres Silbergehaltes als Spiegel abgesetzt hatte. Auch das in dieser Leg. enthaltene Silber erwies sich als kolloidal, da keine Spur desselben durch einen Dialysator hindurchging. Die Annahme von BARUS und SCHNEIDER (91. II. 743), daß die Legg. nur gewöhnliches Silber im Zustande feinsten Verteilung enthielten, ist wegen der vollkommenen Durchsichtigkeit der Legg. zu verwerfen. (Am. J. Science, SILLIMAN [3] 48. 343. Okt.)

BODLÄNDER.

F. C. Phillips, *Zur Kenntnis einer Form des Silbers erhalten bei Reduktion des Sulfides durch Wasserstoff*. Es wird die bekannte Bildung von moos- u. haarförmigem Ag bei Reduktion von Ag_2S in H eingehend beschrieben u. einiges aus der neueren Litteratur eingehend zusammengestellt (88. 325). Die von HAMPE (94. I. 131) für die Bildung von haarförmigem Cu aufgestellte Theorie lehnt Vf. für das Ag ab, da die Reduktionstemperatur, 450°, durch die bei Zers. des Ag_2S und Bildung von H_2S frei werdenden drei Calorien nicht bis zur Schmelzhitze des Ag gesteigert wird. (J. Amer. Chem. Soc. 16. 700—3. 2/6.)

SCHMITZ-DUMONT.

F. Foerster, *Über die chemische Natur der Metalllegierungen*. (Fortsetzung zu S. 651 und 728). Von den Amalgamen geht Vf. auf die Besprechung des elektromotorischen Verhaltens der starren Legierungen über. Die Theorie dieses Verhaltens hat OSTWALD gegeben, und seine Auffassung ist im wesentlichen durch die experimentellen Untersuchungen von LAURIE bestätigt worden. Letztere wurden in der Weise vorgenommen, daß aus der zu untersuchenden Legierung und dem in ihr vorhandenen negativeren Metalle Ketten gebildet wurden, in welchen die erstere in die Leg. eines Salzes ihres positiven Bestandteiles, das letztere in die Leg. eines seiner

eigenen Salze tauchte. Die Verss. bezogen sich hauptsächlich auf die Kupferzinn-, Kupferzink-, sowie auf Goldzinnlegierungen. Die sich hierbei bildenden Verb. Cu_3Sn , CuZn_2 , AuSn machen sich durch ihr von dem der freien Metalle abweichendes elektromotorisches Verhalten kenntlich. Eine besondere Stellung nehmen die Bleilegierungen von Sn, Zn und Sb ein. Auf einem anderen Wege als mit Hilfe des elektromotorischen Verhaltens sind die chemischen Eigenschaften der Legierungen bisher noch nicht systematisch untersucht worden. Über das Verhalten von Legierungen gegen Lösungsmittel existieren eine Reihe von Einzelbeobachtungen. Vf. kommt hier auf die interessante Thatsache zu sprechen, daß es beim Behandeln von Legierungen aus Platin und unedlen Metallen nicht gelingt, die letzteren mit Säuren vollständig auszuziehen. Man hat es hier mit Metallverbindungen zu thun, welche eine gewisse Ähnlichkeit mit krystallwasserhaltigen Substanzen haben. Wie in diesen das Wasser eine geringere Dampftension hat, als in freiem Zustande, so zeigen in jenen die ll. Metalle eine stark verminderte Lösungstension. Solche Verb. der Metalle der Platingruppe mit unedlen Metallen sind zur Trennung und Reindarst. der ersteren mit Vorteil benutzt worden. Die Trennung des Iridiums vom Platin läßt sich z. B. dadurch sehr vollkommen bewerkstelligen, daß man die Legierung beider Metalle mit einem Überschufs von Blei zusammenschmilzt. Dieses verdrängt das im Blei unl. Iridium aus seiner Legierung mit Platin, so daß dasselbe sich aus der entstehenden Platinbleilegierung rein in Krystallen abscheidet, welche im Gegensatz zu jener in verd. Königswasser ganz unl. sind.

Schließlich wird auf das verschiedene Verhalten der Legierungen atmosphärischen Einflüssen gegenüber hingewiesen. Während z. B. Messing oder Neusilber gegen Feuchtigkeit und Luftsauerstoff beständiger sind als manche ihrer Bestandteile, wird das an sich widerstandsfähige Aluminium durch Amalgamierung außerordentlich leicht oxydierbar. Dieses Verhalten bedarf noch der Aufklärung.

Zum Schlufs diskutiert Vf. die Natur der mehrfach erwähnten Verb. der Metalle nach atomistischen Verhältnissen. Wenn die Moleküle der meisten Metalle im geschmolzenen Zustande aus Atomen bestehen, was aus verschiedenen Anzeichen mit großer Wahrscheinlichkeit gefolgert werden kann, so muß man nach Ansicht des Vfs. annehmen, daß die in Legierungen auftretenden Metallverb. nicht auf gleiche Stufe mit den gewöhnlichen chemischen Verb. zu stellen sind, welche die Metalle sonst bilden, indem sich ihre Valenzen mit denen anderer Elemente sättigen. Sieht man die Metallatome in den Legierungen wie gesättigte Moleküle an, so lassen sich die Metallverb. mit den krystallwasserhaltigen Verb., den Metallammoniakverb., zahlreichen Doppelsalzen etc. vergleichen, eine Auffassung, welche mit den Eigenschaften der ersteren durchaus im Einklang steht, wie Vf. in einer Reihe von Beispielen zeigt. Besonders instruktiv in dieser Hinsicht ist die Analogie, welche zwischen Doppelsalzen, welche in Leg. dissociieren und den Kupferzinnverb. besteht Cu_3Sn u. Cu_4Sn , deren Existenz im festen Zustande als sicher erwiesen gelten kann, bestehen nach den Unterss. von HEYCOCK und NEVILLE im fl. Zustande, d. h. wenn man Kupfer in Zinn löst, nicht, sondern es ist anzunehmen, daß gesonderte Kupferatome im geschmolzenen Zinn gelöst sind. (Naturw. Rundsch. 9. 505—7; 517—19. 6/10. und 13/10.)

MEYER.

Organische Chemie.

M. Fileti und G. Baldracco, *Über die Konstitution der Oxybehensäure (Keto-behensäure)*. (Vgl. 93. II. 915.) Durch Einw. von H_2SO_4 auf Monochlorerucasäure haben Vff. eine *Oxybehensäure* erhalten, welche identisch ist mit der früher aus Chlorbrassidinsäure erhaltenen. Aus diesem Resultat schließen Vff., daß diese Verb.

eine Ketosäure und besser mit dem schon von BARUCH (94. I. 373) angewendeten rationalen Namen *Ketobehensäure* zu benennen ist. (J. pr. Chem. 50. 378—79. 15/9. Turin. Univ.-Lab.) FROMM.

M. Fileti und G. Ponzio, *Über das 2,3-Undekadion*. Durch die Einw. von HNO_3 auf Methylnonylketon entstehen Dinitronan, Nonylsäure, Essigsäure und 2,3-Undekadion. Das letztere wird in Gestalt seines Dioxims, F. 162° , fast unl. in Lg., isoliert. Das Dioxim wird durch 24-stünd. Erhitzen in das Isonitrosomethylnonylketon, $\text{H}_3\text{C.CO.C(OH)(CH}_2)_7\text{CH}_3$, F. 58° , übergeführt. Das Monoxim kann durch Erwärmen mit Amylnitrit auf 100° im Rohr in das freie Diketon, K_{17} , ca. 120° , übergeführt werden. Durch Einw. von Amylnitrit auf Methylnonylketon entsteht nach der Methode von CLAISEN-MANASSE gleichfalls ein Isonitrosomethylnonylketon, F. 56° , welches trotz dem abweichenden F. mit der obigen Verb. identisch ist. Beide Isonitrosoketone werden durch H_2SO_4 bei $200\text{—}210^\circ$ in Nonylsäure, Essigsäure, NH_3 und Hydroxylamin zerlegt, beide geben das gleiche oben erwähnte Dioxim, beide mit Phenylhydrazin ein Hydrazoxim, F. $91\text{—}92^\circ$, welches HCl in 2,3-Undekadionhydraxon, $\text{H}_3\text{C.C(N,HC}_2\text{H}_5)_2\text{CO.C(CH}_2)_7\text{CH}_3$, F. $91\text{—}92^\circ$, überführt. Aus der oben erwähnten Zerlegung des Isonitrosoketons, ferner aus dem Umstand, daß das Isonitrosoketon durch NaOH nicht in HCN und Decylsäure zerlegt wird, endlich aus der Abwesenheit saurer Eigenschaften schließen Vff., daß ein α -Diketon, $\text{H}_3\text{C.CO.CO.C(CH}_2)_7\text{CH}_3$, und nicht ein Ketoaldehyd vorliegt. (J. pr. Chem. 50. 370—78. 15/9. Turin. Univ.-Laboratorium.) FROMM.

G. Gustavson, *Über die Produkte der Einwirkung des Chlors auf Trimethylen*. Ausser dem früher bei dieser Einw. isolierten Monochlortrimethylen und Dichlortrimethylen werden weiter keine Substitutionsprodukte mehr aufgefunden. Die höher siedenden Fraktionen erweisen sich als Additionsprodd., und zwar als Trimethylenchlorid, K. $119\text{—}120^\circ$, als β -Chlorpropylidenchlorid, K. $146\text{—}148^\circ$, $\text{CHCl}_2\text{.CH}_2\text{.CH}_2\text{Cl}$, wahrscheinlich aus der vorher genannten Verb. durch Chlor erzeugt, endlich als Trichlorhydrin, K. $155\text{—}157^\circ$. (J. pr. Chem. 50. 380—82. 15/9.) FROMM.

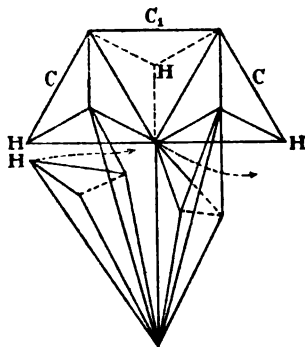


Fig. 62.

W. Vaubel, *Der Benzolkern*, (Forts. von S. 427.) Die Amidogruppe am Methankohlenstoffatom im Auramin ist von Bedeutung für die Aufnahme von naszierendem Brom; das Auramin nimmt nämlich vier statt zwei Bromatome auf. Mit dieser Annahme steht im Einklang, daß während das Tetramethyldiamidobenzophenon nur zwei Atome Brom aufnimmt, das Tetramethyldiamidobenzohydrol deren vier substituiert. Demnach würde die Hydroxylgruppe am Methankohlenstoffatom gleich der Amidogruppe an dieser Stelle wirken. Im Folgenden verteidigt Vf. seine Benzolformel

gegen die Angriffe von KNORR (LIEBIG's Ann. 279. 188) u. erklärt die Identität der Methylpyrazole (1,3 u. 1,5) bei der Verschiedenheit der 1-Phenyl- (3 oder 5) Methylpyrazole mit Hilfe der früher bereits von ihm gegebenen Pyrazolformel (Fig. 62), durch welche der leichte Übergang des Wasserstoffatoms von einem Stickstoffatom zum anderen im Sinne des Pfeilstrichs und auch an das Kohlenstoffatom C_1 ermöglicht wird. Phenylgruppen würden die zu diesem Übergang nötige Drehung sowohl durch ihre Masse als auch durch Raumerfüllung erschweren. — Auch das von V. MEYER aufgefundene Gesetz der Esterbildung aromatischer Säuren läßt sich durch die Benzolformel des Vf.s erklären. (J. pr. Chem. 50. 362—66. 15/9.) FROMM.

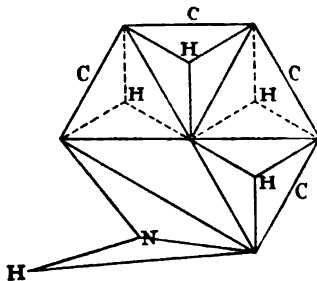


Fig. 63.

W. Vaubel, *Über das Verhalten einiger stickstoffhaltiger Kerne gegen naszierendes Brom*. Pyrrol nimmt rasch zwei Atome Brom auf, langsam mehr als drei, so daß man wohl annehmen darf, das im ganzen 4 Atome aufgenommen werden in Ansehung dessen, daß sich ein Teil des Pyrrols bei dieser Rk. polymerisiert. Dies Ergebnis stimmt mit der vom Vf. gegebenen Pyrrolformel (Fig. 63) gut überein, nach welcher das Imidowasserstoffatom im stande ist, auf alle vier anderen Wasserstoffatome zu wirken. Der Stickstoff des *Pyridins*, *Chinolins* und *Phenylakridins* ist an keinen Wasserstoff gebunden und entbehrt daher des Einflusses auf die Bromsubstitution. Diese Verbb. sind daher auch nicht im stande, Brom in bemerkenswerter Menge zu substituieren. Auch *Piperidin* wird von Brom nicht bemerkenswert substituiert, obwohl es eine Imidogruppe besitzt. Der Grund hierfür liegt nach Vf. darin, daß die Imidogruppe nach Aufhebung der Zentralbindung die Möglichkeit einer stetigen Einw. verliert. Die Angabe BUCHNER's, daß das *Pyrazol* nur 1 Atom Brom zu fixieren vermag, stimmt mit der in der vorstehenden Arbeit gegebenen Formel (Fig. 63) überein, da die Imidogruppe dort nur auf ein Wasserstoffatom wirken kann. Daß das 1-Phenylpyrazol drei Atome Brom aufnimmt, erklärt Vf. durch die Größe der Phenylgruppe. (J. pr. Chem. 50. 367—69. 15/9.) FROMM.

Albert Baur, *Neue Untersuchungen über den künstlichen Moschus*. (Mon. scient. [4] 8. II. 721—30. — C. 94. II. 275. 276. 279.) ARENDT.

Raoult Varet, *Quecksilberpikrat*. Vf. hat die Verb. durch Lag. von frisch gefälltem gelben Quecksilberoxyd in einer Pikrinsäurelag. erhalten. Man muß zuletzt die Lag. erhitzen, um sie vollständig mit dem Oxyd zu sättigen. Beim Erkalten des etwas konz. Filtrats erhält man schöne glänzende orangefarbene Nadeln, welche die Formel $Hg[C_6H_3(NO_3)_3O]_2 + 4H_2O$ haben. Das Salz ist in W. ziemlich ll., seine Lag. kann bis zum Sieden erhitzt werden, ohne daß sich ein basisches Salz abscheidet. Bei 130° verliert das Salz sein W. Die Neutralisationswärme der Pikrinsäure durch Quecksilberoxyd hat Vf. auf drei verschiedene Weisen nach der Methode der doppelten Zers. bestimmt, wobei sich als Mittel $+6,3$ Cal. ergab. Die Bildungswärme des Hydrats aus dem wasserfreien Salz ist $+7,7$ Cal. (C. r. Soc. de Biologie. 119. 559 bis 561. [1/10.*]) SACHSSE.

Raoult Varet, Einwirkung der Pikrinsäure u. Pikrate auf metallische Cyanide.

Bei der Einw. von Pikrinsäure und Pikraten auf Metallcyanide bilden sich stets Isopurpurate, wenn die Pikrinsäure die Cyanwasserstoffsäure der Cyanide freimacht, während die Bildung von Isopurpuraten unterbleibt, wenn die Cyanwasserstoffsäure die Pikrinsäure austreibt. Vf. macht darauf aufmerksam, daß man den Verlauf der Rk. nach den theoretischen Werten der Neutralisation voraussehen kann. Bei dem Cynanzink giebt z. B. die Rechnung:

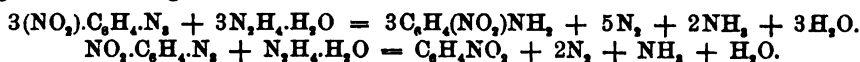
Zn(CN)_2 , fest + $2\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_3\text{OH} = [\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_3\text{O}]_2\text{Zn} + 2\text{HCN} + 5,88 \text{ Cal.}$,
und es entstehen demgemäß Isopurpurate, dagegen:

Hg(CN)_2 , gelöst + $2\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_3\text{OH} = [\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_3\text{O}]_2\text{Hg} + 2\text{HCN} - 24,3 \text{ Cal.}$,
wobei sich keine Isopurpurate bilden. (C. r. Soc. de Biologie. 562. [1/10.].) SACHSSE.

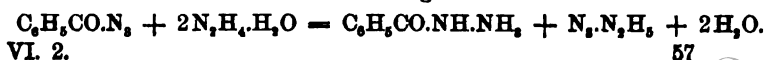
W. Vaubel, Beitrag zur Kenntnis der Triphenylmethanfarbstoffe. Die Thatsache, daß von Pararosanilin nur 5 Atome nascierendes Brom aufgenommen werden, während nach des Vf.s Ansicht sechs eintreten müßten, veranlaßt Vf., der Formel von E. und O. FISCHER für das Fuchsin den Vorzug vor den Formeln von NIETZKI u. ROSENSTIEHL zu geben. Durch eine Konstruktion der Formel von E. u. O. FISCHER mit Hilfe seiner Benzolfiguration erklärt Vf., wie es kommt, daß eines der dazu bestimmten Wasserstoffatome an der Substitution durch Brom durch die Nähe eines Chloratoms verhindert wird. — Vf. bringt den Farbstoffcharakter der Triphenylmethanderivate u. deren Basicität in Zusammenhang. Als Maß für die Basicität benutzt Vf. die Summe der substituierenden Wirkung auf die p- u. o-Stellung, welche ausgedrückt wird durch $xp + yo$. Durch eine ausgedehnte Zusammenstellung wird folgende Regel ermittelt. *Orange* und *orangerot* sind die Farbstoffe, bei welchen die Basicität der Amidogruppe ausgedrückt ist durch $1p + 1o$ oder $2p + 1o = 3$, *grün* durch $2p + 2o = 4$, *blau* durch $3p + 3o = 6$, *blauviolett* durch $3p + 3o = 6$, *violett* durch $2p + 4o = 6$ oder $3p + 3o = 6$, *rotviolett* durch $3p + 4o = 7$ oder $3p + 5o = 8$, oder $3p + 6o = 9$. (J. pr. Chem. 50. 351–61. 15/9.) FROMM.

Th. Curtius und G. M. Dedichen, Synthesen von Benzolhydrazinen mittels Hydrazinhydrat. Hydrazinhydrat verdrängt die Substituenten aus einfach substituierten Halogenbenzolen. Anilin, Benzonitril, Benzolazid nicht, reagiert auch nicht in diesem Sinne mit den Benzoldderivaten. Bei Triderivaten des Benzols, z. B. Dinirohalogenbenzolen, tritt dagegen ein Austausch des Halogens gegen den Hydrazinrest ein, wenn die Substituenten die Stellung 1, 2, 4 einnehmen. Auch Pikrylchlorid reagiert in demselben Sinne mit Hydrazinhydrat. — Mit Jodbenzol, p-Nitroanilin, p-Bromanilin, p-Chloranilin, p-Jodanilin, p-Nitrojodbenzol, p-Nitrobrombenzol reagiert Hydrazinhydrat bei Ggw. von Bariumoxyd auch bei 230° nicht im gewünschten Sinne.

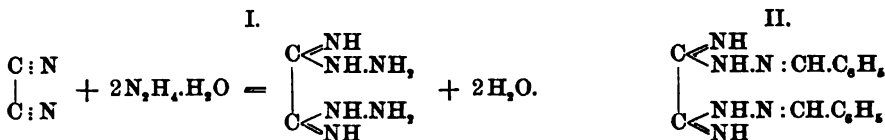
Die Gruppe des Azoimids $-\text{N} \begin{smallmatrix} \text{N} \\ \diagup \diagdown \\ \text{N} \end{smallmatrix}$ wird im Benzolkern von Hydrazinhydrat reduziert. So wird p-Nitrodiazobenzolimid, F. 71°, durch Hydrazinhydrat nach folgenden Gleichungen zersetzt:



Es entstehen also p-Nitroanilin, Nitrobenzol, Stickstoff, NH_3 und W. Analog aber meist im Sinne der ersten Gleichung zerfällt Diazobenzolimid und Hydrazinhydrat in Anilin, Stickstoff, NH_3 , W. u. wenig Bzl. Benzazid dagegen reagiert wie ein Säurechlorid mit Hydrazinhydrat unter Bildung von Benzhydrazid, F. 112°, Stickstoffdiammonium und W. nach der Gleichung:



Um die Einw. des Benzonitrils auf Hydrazinhydrat zu verstehen, studieren Vf. die Einw. des Diamids auf Cyangas und Acetonitril. Cyan und Diamid addieren sich nach der Gleichung I. zu *Carbohydrazimin*, welches beim Erhitzen verschiedene



Farben annimmt und mit Benzaldehyd *Benzalcarbohydrazimin* (II.), F. 218°, bildet. Acetonitril reagiert erst bei höherer Temperatur mit Hydrazinhydrat; auch hier entsteht wohl in erster Phase Methylcarbohydrazimin, $\text{H}_3\text{C.C} \begin{array}{l} \text{NH} \\ \text{NH.NH,} \end{array}$, bei der hohen Temperatur spalten je zwei Moleküle dieser Verb. ein Mol. Hydrazin ab unter Bildung von *Methylhydrazincarbimin*, $\text{H}_3\text{C.C} \begin{array}{l} \text{NHNH} \\ \text{NH.NH} \end{array} > \text{C.CH}_3$, F. 197—198°, welches keine Kondensationsprodd. mit Aldehyden mehr liefert, mit HCl bei 100° eine Verb. F. 245°, mit Essigsäureanhydrid ein Acetylderivat, F. 82°, liefert. Analog bildet Benzonitril mit Hydrazin bei 150° *Phenylhydrazincarbimin*, F. 250°; Tolunitril reagiert bei 150—180° nicht mit Hydrazinhydrat. — Während Hydrazinhydrat auf 1,2,4-Dinitroanilin nicht einwirkt, bildet es mit 1,2,4-Chlordinitrobenzol oder mit 1,2,4-Bromdinitrobenzol, F. 72°, *1,2,4-Dinitrophenylhydrazin*, F. 198°, neben halogenwasserstoffsäurem Hydrazin. Das rote Dinitrohydrazin bildet ein gelbes Chlorhydrat, welches schon bei 100° dissociert, ein Nitrat, F. 158—160°, eine Natriumverbindung. $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2\text{N}_2\text{H}_2\text{Na}$, eine Monoacetylverb., F. 197—198°, welche von Alkalien rot, von Säuren gelb gefärbt wird, eine Nitrosoverb. $\text{C}_6\text{H}_3 \begin{array}{l} (\text{NO}_2)_2 \\ \text{N}(\text{NO})\text{NH}_2 \end{array}$, F. 72°, welche beim Kochen mit W. oder beim Aufbewahren im Exsikkator in *1,2,4-Dinitrodiazobenzolimid*, $(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{N} \begin{array}{c} \text{N} \\ \text{N} \end{array}$, F. 56°, übergeht. Mit Aldehyden und Ketonen

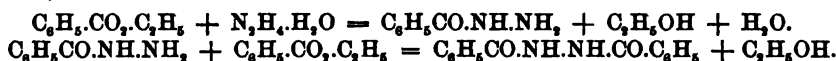
gibt das Dinitrophenylhydrazin gefärbte Kondensationsprodukte; das Benzalderivat schm. bei 235°, das o-Oxybenzalderivat bei 248°, das Acetonderivat bei 128°, das Acetessigesterderivat bei 96°. Aus dem 1,2,4-Dinitrodiazobenzolnitrat, welches sich mit Resorcin zu einem braunen Azofarbstoff paart, wird durch Reduktion mit Zinnchlorür und HCl ein Dinitrophenylhydrazin gewonnen, welches mit dem oben beschriebenen in allen Stücken identisch ist, was Vf. als Beweis dafür ansehen, daß das Phenylhydrazin Diamid ist, in welchem ein Wasserstoffatom durch Phenyl ersetzt ist. — Analog den 1,2,4-Dinitrohalogenbenzolen reagiert 1,2,4,6-Trinitrochlorbenzol mit Hydrazinhydrat unter Bildung von *1,2,4,6-Trinitrophenylhydrazin*, F. 186°, dessen Monoacetylderivat bei 223°, dessen Benzalverb. bei 267°, dessen Acetonderivat bei 125° schm. (J. pr. Chem. 50. 241—74. 15.9. [25.7.] Kiel. Chem. Univ.-Inst.)

FROMM.

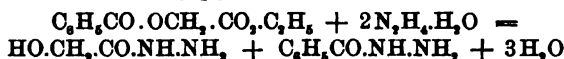
Th. Curtius, *Hydrazide und Azide organischer Säuren.* (I. Abhandlung.) Vf. faßt in dieser ersten Abhandlung die Resultate mehrerer Arbeiten seiner Schüler zusammen, welche in den folgenden Abhandlungen ausführlich veröffentlicht werden. *Säurehydrazide* sind Verbb. der Formel R.CO.NH.NH_2 , *Säureazide* solche der Formel R.CO.N_3 ; der Name der ersteren entspricht dem Namen der Säureamide, der der letzteren dem der Säurehalogenide. Säurehydrazide entstehen allgemein mit Hilfe von Hydrazinhydrat aus den Estern einbasischer, zweibasischer, fetter und aromatischer Säuren. Zweibasische Säureester werden durch Hydrazin in Dihydrazide übergeführt; Säureanhydride und Imide verhalten sich bei Einw. von Hydrazinhydrat

andere, aus Phtalanhydrid entsteht so *Phtalhydrazid*, $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CO.NH} \\ \text{CO.NH} \end{smallmatrix}$, aus Phtalimid *Phtalylhydrazin*, $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{C.NH.NH}_2 \\ \text{CO} \end{smallmatrix}$. Auch Säureamide, Säurechloride und

Säureazide bilden mit Hydrazinhydrat Säurehydrazide unter Verdrängung des Ammoniaks, Chlors, bezw. des Stickstoffwasserstoffs. Dieselben Regeln gelten für die Bildung der Sulfohydrazide $R.SO_2.NH.NH_2$. Die Bildung der Säurehydrazide verläuft meist am vorteilhaftesten bei Verwendung der Ester, da z. B. bei Verwendung von Chloriden oder Aziden statt eines Moleküls Hydrazinhydrat deren zwei gebraucht werden, indem das zweite Molekül zur Bindung der entstehenden Halogen-, bezw. Stickstoffwasserstoffsäuren benötigt wird. Bei der Synthese der Säurehydrazide empfiehlt es sich, den Ester allmählich in einen geringen Überschuss des Hydrates einzutragen, da bei Ggw. von überschüssigem Ester *sym. sec. Bisacidylhydrazine* entstehen, z. B.:



Die *primären Säurehydrazide* sind farblos, krystallisieren gut, sind l. in W. u. A., meist wl. in Ä., Bzl., Chlf., reduzieren FEHLING'sche u. ammoniakalische Silberlsg., sind ll. auch in verd. Säuren. Von Säuren werden sie schwer, von Alkalien in der Wärme meist leicht zu Säure und Hydrazinhydrat zerlegt. Die Kondensationsprodukte der primären Säurehydrazide mit Aldehyden sind farblos, während das Benzalazin gelb gefärbt ist. Die Säurehydrazide verbinden sich gewöhnlich mit 1 Mol., manche auch mit 2 Mol. einbasischer Säuren zu Salzen, geben auch mit den Halogenverbb. der Edelmetalle Doppelsalze, jedoch nicht, ohne solche vorher zu reduzieren, z. B. $(C_6H_5.CO.NH.NH_2.HCl).PtCl_2$, Benzoyldiammoniumplatinchlorür. Durch Einw. von metallischem Natrium auf die heisse Xylollösung der Säurehydrazide wird in letzteren ein Wasserstoffatom durch Natrium ersetzt. Durch Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid wird ein Wasserstoffatom der Hydrazide durch Acetyl substituiert. Primäre Säurehydrazide entstehen auch aus Hydrazinhydrat und Acidylglykolsäureestern, z. B. entsteht aus Benzoylglykolsäureester:



Benzhydrazid neben *Glykolyhydrazid* (nicht, wie früher angenommen wurde, Hydrazinessäure). Das Glykolyhydrazid spaltet beim Erhitzen W. und NH_3 ab und $CH_3.NH.NH.CO$.

verwandelt sich in *Hydraziglykolid* $\begin{smallmatrix} \text{CO.NH.NH.CO} \\ | \\ \text{CO.NH.NH.CO} \end{smallmatrix}$. Benzylglykolsäureester wird

wie ein gewöhnlicher Säureester ohne weitergehende Spaltung in *Benzylglykolyhydrazid* verwandelt. — *Symmetrische sekundäre Säurehydrazide* entstehen außer bei den oben erwähnten Rkk. durch Einw. von Jod auf die primären Säurehydrazide (beste Darstellungsmethode), z. B.:

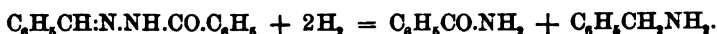


oder durch anhaltendes Erhitzen primärer Säurehydrazide über ihren F. unter Abspaltung von Hydrazin. Auch die primären Hydrazide zweibasischer Säuren spalten beim Erhitzen Hydrazin ab. Vf. ist der Meinung, daß die so entstehenden Verbb.

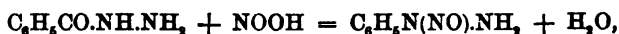
ein Doppelmolekül bilden, z. B. $\begin{smallmatrix} \text{CO.NH.NH.CO} \\ \text{CO.NH.NH.CO} \end{smallmatrix}$ *Diozalyldiazin*. Mit Ausnahme

des Fumarhydrazides und des Carbohydrazides werden die zweibasischen primären Säurehydrazide durch salpetrige Säure in sekundäre unsymmetrische Hydrazine ver-

wandelt. Während die sekundären symmetrischen Hydrazine sich nicht mit Aldehyden und Ketonen vereinigen, nehmen Aldehyde, Ketone und Ketonensäuren leicht je ein Molekül primären Säurehydrazides unter Kondensation auf. Diese Kondensationsprodd. werden durch verd. Säuren und Alkalien in ihre Komponenten gespalten und in saurer Lsg. im Sinne folgender Beispielsgleichung reduziert und gespalten:



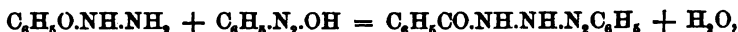
Die Kondensationsprodd. der β -Ketonensäureester mit primären Säurehydraziden konnten nicht in Pyrazolone übergeführt werden. — Salpetrige Säure verwandelt die primären Säurehydrazide zunächst in ein zuweilen isoliertes Nitrosamin, z. B.:



welches unter Wasserabspaltung in ein Azid übergeht, z. B.:



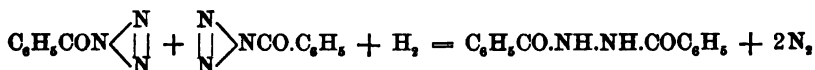
Diese *Säureazide* entstehen auch durch Einw. von konz. HNO_3 auf Säurehydrazide, so entsteht aus Semicarbazid N_2CONH_2 u. aus Carbohydrazid CON_2H_2 . Außer durch diese Rkk. entstehen Benzazide auch durch Einw. von Diazobenzolsulfat auf Hydrazide. Hierbei entstehen in erster Phase *Buzylderivate*, z. B.:



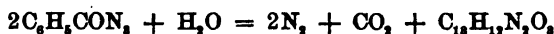
welche in zweiter Phase in Benzazide und Amin zerfallen z. B.:



Arbeitet man hierbei nicht in angesäuerter Lsg., so zerfällt das Buzylderivat nebenher in Säureamid und Diazobenzolimid. Reduktionsmittel greifen die Säureazide entweder gar nicht an, oder sie zerlegen, in saurer Lsg., die Azide in Säureamid und Stickstoff. In alkal. Lsg. energisch reduziert, verwandeln sich die Säureazide nach der Gleichung:

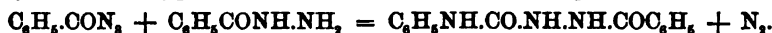


in symm. sekund. Säurehydrazine und Stickstoff. Analog wird Diazobenzolimid in alkal. Lsg. zu Hydrazobenzol und Stickstoff reduziert. Durch gelindes Erwärmen mit W. werden die Azide glatt umlagert, so zersetzt sich das Benzazid nach der Gleichung:



in Stickstoff, CO_2 und Diphenylharnstoff, entsprechend werden die Azide durch A. in Urethane verwandelt, so daß aus dem Benzazid Phenylurethan entsteht. Brom verwandelt Benzazid unter Stickstoffabspaltung in Bromcarbanil, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} \vdots \text{COBr}_2$, eine ähnliche Umlagerung wird durch äther. HCl beim Hippurazid bewirkt, bei welcher Hippurcarbanilchlorhydrat, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO.NH.CH}_2\text{N} \vdots \text{CO.HCl}$, entsteht. Mit W. und A. zers. sich das Hippurazid durchaus analog dem Benzoylazid, wie aus der Spaltung der entstandenen Urethane, bezw. Wasserstoffe hervorgeht. Starke Säuren zerlegen die Azide in organische Säure und Stickwasserstoff. Alkalien und NH_3 wirken im selben Sinne unter Bildung der entsprechenden Salze, bez. Amide. Auch das Anilin zerlegt in äther. Lsg. Benzazid zu Benzanilid und Stickwasserstoff, erwärmt man indessen Benzazid mit überschüssigem Anilin, so entstehen Stickstoff und Carbanilid. Hydrazine und Hydrazide verdrängen in äther. Lsg. analog aus Säureaziden den Stickwasserstoff unter Bildung sekundärer Hydrazine, z. B. Hippurylacetylhydrazin. Werden dagegen die Säureazide mit den Säurehydraziden in Acetonlsg. gekocht, so wird die Amidgruppe durch Anlagerung des Ketons zunächst geschützt, und es tritt

stets Umlagerung unter Stickstoffentwicklung ein, so entsteht aus Benzazid und Benzhydrazid *Benzoylphenylsemicarbazid* nach der Gleichung:



Auch Aldehyde, Säureamide, Säureester, Säureanhydride wirken auf Hippurazid unter Stickstoffentwicklung und wahrscheinlich unter Umlagerung. — Die primären Hydrazide der gesättigten zweibasischen Säuren werden durch Nitrit und Essigsäure nicht zu Aziden oxydiert, es entstehen vielmehr sekund. symm. Hydrazine (siehe o.), so Oxalyl-, Succin-, Malonhydrazid. Nur das Fumarhydrazid liefert das furchtbar

explosive *Fumarazid*, $\text{C}_4\text{H}_2\text{<}\begin{smallmatrix} \text{CON}_2 \\ \text{CON}_2 \end{smallmatrix}$, und das Carbohydrazid, $\text{CO}\begin{smallmatrix} \text{NH.NH}_2 \\ \text{NH.NH}_2 \end{smallmatrix}$, das

spontan explodierende, schön krystallisierte *Carbazid*, $\text{CO}\begin{smallmatrix} \text{N}_2 \\ \text{N}_2 \end{smallmatrix}$. (J. pr. Chem. 50.

275—94. 15/9. [Juli.] Kiel. Chem. Univ.-Institut.)

FROMM.

Th. Curtius, *Hydrazide u. Azide organischer Säuren* (II. Abhandl.). G. Struve, *Über Benzhydrazid*. $1\frac{1}{2}$ Mol. Hydrazinhydrat, welche am Rückflußkühler auf dem Wasserbade erhitzt werden, versetzt man allmählich mit Benzoesäureester; oder man kocht äquimolekulare Mengen von Benzamid und Hydrazinhydrat mit 3 Tln. W., bis die NH_3 -Entw. aufhört, oder man läßt Benzoylchlorid bzw. Benzazid mit 2 Mol. Hydrazinhydrat reagieren. Auf diesen Wegen, am vorteilhaftesten nach den ersten zwei Methoden, erhält man *Benzhydrazid*, F. $112,5^\circ$, welches man aus heißem Eg. unzers. umkrystallisieren kann, dessen Chlorhydrat gegen 185° schm., dessen Platinchlorürdoppelsalz der Formel $\text{PtCl}_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO.NH.NH}_2.\text{HCl})_2$ entspricht. Mit Natrium bildet das Benzhydrazid sowohl durch Kochen in Xylollsg. als auch in alkoh.-äther. Lsg. Natriumbenzhydrazid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO.N.Na.NH}_2$ (?) ll. in W. und A., mit Essigsäureanhydrid. *Acetylbenzoylhydrazin*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO.NH.NH.CO.CH}_3$, F. 170° . *Symm. Dibenzoylhydrazin*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO.NH.NH.CO.C}_6\text{H}_5$, F. 233° , entsteht aus Benzhydrazid entweder durch Erhitzen desselben auf 180° oder durch Kochen mit Benzoesäureester in alkoh. Lsg. oder durch Oxydation mit Jod oder Quecksilberoxyd unter Stickstoffentwicklung. Das Benzhydrazid verbindet sich mit Aldehyden und Ketonen unter Wasseraustritt. So wurden dargestellt das Benzalderivat, F. 202° , welches durch Zinkstaub und Eg. zu Benzamid und Benzylamin reduziert u. gespalten wird, das o-Oxybenzalderivat, F. 182° , das m-Nitrobenzalderivat, F. 192° , das p-Oxybenzalderivat, F. 233° , das Cinnamylidenderivat, F. 193° , das Propylidenderivat, F. 117° , das Acetonderivat, F. 142° , das Benzylidenacetonderivat, F. 157° , das Acetophenonderivat, F. 153° , das Isatinderivat, F. 279° , das Benzildiderivat, F. 206° , das Derivat des Brenztraubensäureesters, F. 155° . Mit Traubenzucker reagierte das Benzhydrazid nicht, mit β -u. γ -Ketonsäureestern wurden bisher einheitliche Prod. noch nicht erzielt. (J. pr. Chem. 50. 295—310. 15/9. Kiel. Chem. Univ.-Institut.)

FROMM.

Ch. Gossmann, *Die Konstitution der Chinaalkaloide*. Eine zusammenfassende Darstellung älterer und neuerer Unters. über diesen Gegenstand, über welche im O. wiederholt referiert worden ist. (Mon. scient. [4] 8. 774—78.)

ARENDT.

Ch. Mouren, *Über das Ecgonin und seine Derivate*. Vf. giebt eine zusammenstellende Übersicht über die bisher von verschiedenen Forschern beim Studium der Cocaalkaloide gewonnenen Resultate u. entwickelt aus diesen die von den erwähnten Forschern aufgestellten Formeln des Ecgonins, Anhydroecgonins, Norecgonins und Cocaïns. Neues enthält diese Übersicht nicht. (J. Pharm. Chim. [5] 30. 347—53.)

FROMM.

J. Klimont, *Zur Technologie der Harzessenz*. (Forts. zu S. 765.) Zuverlässige Angaben über die in der Harzessenz vorkommenden Verbb. machte zuerst TILDEN; dieselben wurden von RENARD u. von KOLBE erweitert. Danach bilden die Hauptmenge der Harzessenz die Terpene $C_{10}H_{16}$ vom K 154—157° u. 171—173°, außerdem Toluoltetrahydrür und nach KOLBE Metacymol. Daneben wurden in geringer Menge gesättigte und ungesättigte Kohlenwasserstoffe der Fett- und aromatischen Reihe, Aldehyde u. Säuren gefunden. Den intensiven Geruch der rohen Harzessenz, schreibt TILDEN den Aldehyden, KOLBE einer mit Natronlauge extrahierbaren höheren Fettsäure zu. Vf. fand, daß sich das Pinolin beim Erhitzen mit Ätzkali desodorieren läßt u. einen angenehmen aromatischen Geruch annimmt. Dieses Prod. eignet sich nun im hohen Maße als Ersatz für Terpentinöl, welchem es an Terpengehalt (festgestellt durch die „Terebenthenzahl“) fast gleichkommt, wenn es auch dasselbe nicht ganz ersetzen kann, da es z. B. infolge seiner inhomogeneren Beschaffenheit Anstrichfarben nicht so gleichmäßig eintrocknen läßt. Auch die Trockengeschwindigkeit, welche bei Qualitätsbeurteilungen von Terpentin- und Harzölen stets in Betracht gezogen werden sollte, erwies sich als erheblich geringer, als die des französischen und des russischen Terpentinöles. (Chem. Revue über die Fett- u. Harz-Ind. 1894. Nr. 2. 1—3. 5/10.)

MEYER.

B. Heise, *Zur Kenntnis des Heidelbeerfarbstoffes*. 25 kg Heidelbeeren wurden zerstampft, der Brei mit etwa dem gleichen Vol. A. versetzt, nach fünftäg. Stehen abgepresst u. die Extraktion mit 50%ig. A. in gleicher Weise noch dreimal wiederholt. Aus den abgepressten Fll. wurde der Farbstoff mit Bleiessig fast ganz ausgefällt, wobei man auf die Erhaltung der sauren Rk. achten soll. Der Nd. auf porösen Platten u. dann bei 40—50° getrocknet, pulverisiert, mit k. W. 4—5 mal u. dann mit h. W. bis zur völligen Entfernung des Zuckers ausgewaschen und war so für die Verarbeitung auf den Farbstoff vorbereitet. Der Nd. wurde darauf wieder getrocknet u. mit HCl-haltigem Ä. übergossen, dekantiert u. die freigewordenen Säuren durch 5—6maliges Dekantieren mit Ä. entfernt. Als dann erfolgte Ausziehen mit Methylalkohol in einem Scheidetrichter, wobei der Nd. durch einen Wattebausch am Herausfallen gehindert wurde; die Auszüge wurden filtriert und mit Äther der Farbstoff ausgeschieden, der darauf auf einem Filter mit Ä. gewaschen wurde; ein Zusammenbacken desselben kann durch Auswaschen des Ä. mit Bzl. oder Amylalkohol vermieden werden. Der Farbstoff besteht aus zwei Körpern, von denen der eine A in saurem W. unl. ist, während der andere B darin sich löst. Sie zeigen beide mit den Farbstoffen des Rotweines völlige Übereinstimmung.

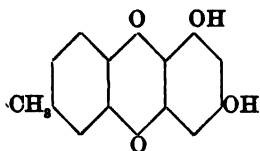
Die Reinigung des Farbstoffes B geschah durch warmes, mit HCl angesäuertes W., Füllen mit basischem Bleiacetat, Zers. des Nd.s mit HCl-Ä., Ausschütteln mit Methylalkohol und Füllen mit Ä. Er stellt ein rotviolett Pulver vor, l. in W., A., Eg., unl. in Ä., Bzl., Chlf. u. CS₂; Säuren färben die Legg. intensiv rot. Es werden die Rkk. nach Einw. einer Reihe von Salzen, Basen und Säuren aufgezählt; längeres Erwärmen mit HCl erzeugt daraus den Farbstoff A. Die Formel des Farbstoffes wurde zu $C_{30}H_{24}O_{12}$ festgestellt. Man kann denselben auch vom Farbstoff A trennen, indem man seine Bleiverb. in Eg. auflöst, worin die Pb-Verb. von A unl. ist. Das Bleisalz von B, $C_{30}H_{22}O_{12}Pb$, ist dunkelblau (es giebt mehrere Pb-Verbb. davon), das Cd-Salz, $(C_{30}H_{22}O_{12})_2Cd$, bildet blaue Flocken; aus beiden Salzen wurde die Mol.-Formel abgeleitet. Der Farbstoff wird beim Kochen mit verd. Säure in Zucker und einen rotbraunen, in saurem W. unl. Körper, Farbstoff A, zerlegt.

Farbstoff A von der Zus. $C_{14}H_{14}O_6$, ein dunkelrotbraunes Pulver, ist unl. in W., A., Eg., Chlf., Ä. und CS₂, wl. in h. W., ll. in 60%ig. A. mit rotbrauner Farbe; die neutrale Lag. in verd. A. läßt weder auf Zusatz von W., noch von A. den Farbstoff fallen; Säure verändert die Farbe in Kirschrot, während aus was. Leg. dadurch seine

Ausscheidung erfolgt. Farbstoff A giebt mit Reagenzien Verbb. von schwärzlichem Tone; die Pb-Verb. $C_{14}H_{11}O_7 \cdot Pb$ ist eine schwarze M. HNO_3 oxydiert den Farbstoff völlig, in alk. Lsg. wird er schon durch den Luftsauerstoff beeinflusst; Schmelzen mit KHO liefert eine Verb. von den Rkk. der Protocatechusäure. Das Oxydationsprod., welches durch Einw. der Luft entsteht, hat die Formel $C_{14}H_{11}O_7$; es gleicht in seinen Eigenschaften den „Phlobaphenen“. (Arbb. Kais. Ges.-A. 9. 478—91.) PROSK.

A. G. Perkin und J. J. Hummel, *Farbstoffe und andere im Mang-koudu enthaltene Stoffe*. Der als Mang-koudu namentlich in Java verwandte Farbstoff ist die Wurzelrinde von Morinda umbellata. Nach einer vorläufigen Prüfung hielten die Vf. (93. II. 1064) den hauptsächlichsten darin enthaltenen Farbstoff für Alizarin. Bei genauerer Prüfung und Vergleichung hat sich aber herausgestellt, daß der Farbstoff mit dem von THORPE, GREENALL und SMITH (87. 227. 88. 335. 857) aus Morinda citrifolia isolierten Morindon identisch ist. (Vgl. 94. I. 1130.) Die von diesen Autoren dem Morindon beigelegten Eigenschaften werden vom Vf. bestätigt; nur hat die alkal. Lsg. nicht eine mehr rote Nuance als Alizarin. Daß das Morindon ein Trihydroxymethylanthrachinon ist, wurde durch seine Überführung in die Trimethylverb. $C_{18}H_7O_6(C_2H_5O)_3$ bestätigt; dieselbe krystallisiert in zitronengelben Nadeln vom F. 222°. Es ist mehr wahrscheinlich, daß Morindon ein Derivat des β - als des α -Methylanthracens ist, da es bei Dest. mit Zinkstaub Blättchen vom F. 196—197° gab; β -Methylanthracen hat F. 200°, α -Methylanthracen hat F. 203°. Bei der Extraktion mit verd. Lsgg. von SO_2 wurden nur kleine Mengen gelber Farbstoffe gewonnen. Bessere Ausbeute an denselben ergab die Extraktion mit A. Es wurden hierbei die folgenden Stoffe isoliert. 1. Morindin, das Glykosid des Morindons, kommt im Mang-koudu im krystallinen Zustande vor u. ist mit dem aus Morinda citrifolia isolierten Präparat identisch. 2. Eine Substanz der Formel $C_{18}H_{11}O_6$, die in orangeroten Nadeln vom F. 258° krystallisiert und bei höheren Temperaturen leicht sublimiert. Sie löst sich in Alkalien mit orangeroter Farbe, in H_2SO_4 mit charakteristischer Purpurfärbung. Die rote alkal. Lsg. wird beim Kochen mit Zinkstaub orange gelb u. nimmt an der Luft ihre frühere Farbe wieder an, woraus die Zugehörigkeit der Substanz zur Gruppe des Anthrachinons hervorgeht. Methoxylgruppen scheint die Substanz nicht zu enthalten, und sie ist vielleicht ein Derivat des Dimethylanthracens; ihr Acetylderivat bildet farblose, bei 129—130° schm. Nadeln. 3. Eine Substanz der Formel $C_{18}H_{11}O_6(A)$, die in zitronengelben Nadeln vom F. 198—199° krystallisiert u. in Alkalien sich mit orangeroter Farbe l.; diese Farbe verändert sich beim Kochen der Lsg. in rotbraun, und die Lsg. enthält dann das Alkalisalz einer neuen, bei 200° schm., in rötlichen Blättchen krystallisierenden Substanz. Die ursprüngliche Substanz ist vielleicht Hydroxymethylanthrachinoncarbonsäure. 4. Eine Substanz $C_{18}H_{11}O_6$ bildet die Hauptmenge der gelben Stoffe und krystallisiert in kleinen gelben, nicht sublimierenden Nadeln vom F. 171—173°. Sie giebt ein charakteristisches, in scharlachroten Nadeln krystallisierendes Ammoniumsalz, $C_{18}H_{11}O_6 \cdot NH_4$, welches bei 140° NH_3 entwickelt. Bei der Dest. mit Zinkstaub giebt es Methylanthracen, wahrscheinlich die β -Verb., u. verhält sich bei Behandlung der alkal. Lsgg. mit Zinkstaub wie ein Methylanthrachinonderivat. Das Diacetat $C_{18}H_{10}O_6(C_2H_5O)_2$ hat F. 148°. Die Substanz enthält eine Methoxylgruppe und ist demnach ein Monomethyläther eines Trihydroxymethylanthrachinons. 5. Auch die bei 269° schm., in gelben Nadeln krystallisierende und in dünnen Blättchen sublimierende Substanz $C_{18}H_{10}O_4$ verhält sich wie ein Methylanthrachinonderivat gegen Zinkstaub, giebt ein Diacetat $C_{18}H_8O_4(C_2H_5O)_2$, F. 165—167°, und ist demnach ein Dihydroxymethylanthrachinon. Sie ist wahrscheinlich mit dem von MARCHLEWSKI (93. II. 280. 650) durch Kondensation von m-Dihydroxybenzoesäure mit p-Methylbenzoesäure dargestellten Prod. der nebenstehenden Formel identisch. 6. Der unter 3. aufgeführten Substanz isomer ist der in orange-

gelben Nadeln vom F. 208° krystallisierende Körper $C_{16}H_{10}O_5(B)$, welcher sich durch die Krystallform und die geringe Löslichkeit in A. von jenem unterscheidet. In



verd. Alkalien löst sich der Körper mit orangeroter Farbe, und ein Überschuß von Alkali schlägt das entsprechende Salz in Form orangeroter Nadelchen nieder. Beim längeren Kochen der Salze mit der alkal. Lsg. geht die Farbe in violettrot über, und beim Neutralisieren fällt ein neuer bei 218° schm.

Körper, der in Nadeln krystallisiert, die dem Alizarin ähnlich sind, u. gebeizte Stoffe wie Alizarin färbt. Die Zus. dieser Substanz ist die einer Hydroxymethylanthrachinoncarbonsäure. 7. Eine in orangeroten Nadeln krystallisierende Substanz vom F. 282° konnte ihrer geringen Menge wegen nicht analysiert werden; ihr Ammonsalz bildet rote Nadeln und ist in A. zl. — Außer diesen Körpern scheinen noch mindestens zwei gelbe Farbstoffe in dem Mang-koudu enthalten zu sein. 8. Eine wachsartige Substanz der Formel $C_{18}H_{28}O$ bildet farblose Nadeln vom F. 124–125°, hat Perlmutterglanz und ist dem reinen Phenanthren sehr ähnlich; sie kommt nur in minimaler Menge vor. — Außerdem enthält Mang-koudu freies Morindon, Rubichlorsäure und eine beträchtliche Menge einer freien Säure, deren Natur bisher nicht aufgeklärt ist. Rohrzucker ist im Mang-koudu nicht enthalten. Als Farbstoff ist Mang-koudu dem Morindarot sehr ähnlich; es giebt nur dann haltbare Färbungen auf gebeizten oder ungebeizten Stoffen, wenn man es durch 2–3-stünd. Untertauchen unter k. W. von Salzen, freier Säure, Chlorogenin, Pectinsubstanzen und anderen zucker- oder gummiartigen Stoffen befreit hat. (J. Chem. Soc. London 65. 851–69. Oktober. Yorkshire College.)

BODLÄNDER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

H. Beckurts, *Über die Veränderungen, welche das Wasser der Ocker und Aller durch die Abwässer der Chlorkalkfabrik der Gewerkschaft Thiederhall erleidet.* Vf. erörtert eingehend die Lokal- und Betriebsverhältnisse der Fabrik und der beiden Flüsse. Aus umfassendem Analysenmaterial der Flufs- und Abwässer ergibt sich, daß bereits auf einer Strecke von 20 km durch Selbstreinigung die zugeführten Verunreinigungen aus dem Flufswasser entfernt werden. (Arch. der Pharm. 232. 387 bis 408. Chem.-pharm. Labor. d. techn. Hochschule in Braunschw.) SCHMITZ-DUMONT.

Augusto Pizzi, *Zusammensetzung der Milch verschiedener Tiere.* Vf. hat, außer mit der Butter aus Frauenmilch, auch mit der Butter von Ziege, Schaf, Büffelkuh, Pferd, Esel, Kaninchen, Schwein, Hund, Katze und Maus Bestimmungen ausgeführt über den Gehalt an flüchtigen Fettsäuren nach WOLLNY u. bezüglich des Schmelzpunktes der Butterfette. Die erhaltenen Resultate giebt die folgende Tabelle im wesentlichen wieder:

	Frau	Ziege	Schaf	Büffel	Pferd	Esel	Kaninchen	Schwein	Hund	Katze	Maus
Schmelzpunkt . . .	32°	30,5	29	38	—	—	—	28	—	—	—
Erstarrungspunkt. .	22,5	31	12	29	—	—	—	12	—	—	—
WOLLNY'sche Zahl.	1,42	28,6	32,9	26,2	11,22	13,09	16,06	1,65	1,21	4,40	2,97

Von einigen der angeführten Milcharten hat Vf. auch die weitere Zus. bestimmt. I. Schafsmilch, II. Ziegenmilch, III. Büffelmilch, IV. Kaniuchenmilch:

	I.	II.	III.	IV.
D, s.	1,0413	1,0326	1,0332	1,0493
Wasser	80,425	86,75	82,20	69,50
Fett	9,660	5,35	7,95	10,45
Albuminoide.	4,440	3,64	4,13	15,54
Milchzucker	4,370	3,60	4,75	1,95
Asche	1,100	0,66	0,97	2,56

Auch die GröÙe der Fettkügelchen hat Vf. bestimmt. Danach hat die Kaninchenmilch die größten Fettkügelchen, während die Schweinemilch die größte Zahl an aller kleinsten Kügelchen hat. Endlich hat Vf. auch noch die Veränderungen im Gehalte an flüchtigen Fettsäuren bestimmt, die das Kolostrum der Kuh bis zu seiner Umwandlung in normale Milch erfährt. (Staz. sperim. agric. ital. 26. 615 bis 639. Juni.)

SACHSSE.

Walter Busse, Pfeffer. Mit nachstehender Arbeit beginnt eine Reihe von Einzelabhandlungen: „Über Gewürze“, welche im Kais. Gesundheitsamt bearbeitet worden sind.

Im ersten Abschnitt der vorliegenden Arbeit wird der anatomische Bau der Pfefferfrucht beschrieben und an der Hand von Tafeln erläutert. — Das zweite Kapitel bespricht die *Beschaffenheit des Pfefferpulvers*; im reinen Pfefferpulver sollen die Perispermzellen einzeln oder in Verbänden von mehreren der Menge nach überwiegen und das mkr. Gesichtsfeld zum größeren Teil einnehmen. Daneben finden sich beim *Weispfeffer* die charakteristischen Elemente der Samenschale, an der leuchtend rotbraunen Farbe der Gerbstoffschicht leicht erkennbar, Hufeisenzellen, Fetzen parenchymatischen Gewebes der Ölschicht des Perikarps, Stärkekörner, schließlich Bestandteile der Gefäßbündel: schlanke SpiralgefäÙe, dünne, langgestreckte Bastfasern und Holzparenchym. Im *Schwarzpfeffer* sieht man auÙer den genannten Elementen noch verschieden große Schollen von dunkelbrauner Farbe, aus Epidermiszellen und Hypoderm bestehend, in Verb. mit diesen oder einzeln die gelben Steinzellen und das braune, geschrumpfte Parenchym der Stärkeschicht. AuÙer den aufgeführten Elementen beobachtet man im Pfefferpulver häufig Gefäßbündel, die sich in ihrer Zus. von denen der Pfefferfrucht nicht unterscheiden, aber aus bedeutend größeren GefäÙen und Zellen bestehen, als letztere. Diese Bündel stammen aus den Fruchtspindeln des Pfeffers, welche namentlich den geringeren Handelssorten stets beigemengt sind und an ihren eigenartig gebauten, dreikantigen, mehrzelligen Haaren erkannt werden können. Letztere sind als unfrüchtige Leitelemente für die Bestimmung der Spindeln ausschlaggebend; weniger kann man sich in diesem Falle auf die GröÙenverhältnisse der Steinzellen verlassen, da ihnen die der Steinzellen des Pfeffers ziemlich nahe kommen. Schließlich wird noch des groÙszelligen, stark getüpfelten Parenchyms Erwähnung gethan, welches vielleicht zur Bestimmung der Spindeln beitragen kann.

VerhältnismäÙig reich an Spindeln und Fruchtschalen ist der Fruchtpfeffer (1,6—1,8%). HANAUSEK sieht die Fruchtspindeln als Fälschungsmittel an, weil ihre Hauptmasse aus unverdaulichen Holzbestandteilen besteht, die in der Pfefferfrucht nur in untergeordnetem MaÙe auftreten. Augenblicklich werden die bei der Weispfefferfabrikation gewonnenen Schalen und sonstigen Abfälle von den Gewürzmüllern dem Pfefferpulver beigemischt; Penangpfeffer enthält daran oft bis 20%, Singapore 3%, Lampong 3—5% (als „Staub“ von den GroÙhändlern deklariert).

Unter dem Namen „Pfefferstaub“ werden auch Prodd. vertrieben, die wenig mit den bei der Weispfefferfabrikation gewonnenen Abfällen gemeinsam haben, wie z. B. das auf dem Fußboden angesammelte Gemenge von Pfefferkörnern, Schalen, Staub,

Sand, Erde. Zwei solche vom Vf. untersuchte Proben hatten 17,5, bezw. 42%, Asche und enthielten zum Teil wenig Pfeffer.

3. *Über den Nachweis der Pfefferschalen im Pfefferpulver.* Die Bestimmung des Trockenverlustes kann für die Entscheidung der vorliegenden Frage als belanglos angesehen werden, ferner gewähren die Bestimmungen der Gesamtasche und des in HCl unl. Teiles derselben keine Anhaltspunkte für die Ermittlung von Schalen oder anderen „besseren“ Abfallsprodd. der Weisspfefferfabrikation. Das Gleiche gilt für die Bestimmung des Extraktes, dagegen lassen sich durch indirekte Bestimmung der in der Fruchtschale des Pfeffers enthaltenen bleibenden Körper Beimischungen von Schalen und schalenhaltigen Abfällen im Pfefferpulver — wenigstens dann, wenn solche in praktisch erheblicher Menge vorhanden sind — nachweisen. Es handelt sich in letzterem Falle um ausschließlich in den Pfefferschalen vorkommende, in dem Fruchttinneren aber nicht vorhandene Substanzen, u. zwar um die färbenden Körper der Epidermis u. der hypodermalen Parenchymschichten. Dieselben sind vermutlich Abkömmlinge des Pyrogallols, in A. unl., lassen sich aber aus dem mit A. erschöpften Pfefferpulver zum kleinen Teil mit W. oder wss. A., völlig durch Alkalien ausziehen. Die alk. Lsg. wird mit Essigs. und Bleiacetat gefällt. Die Ausführung des Verf. ist folgende: 5 g der gepulverten u. gesiebten Substanz werden mit abs. A. extrahiert, getrocknet, mit wenig k. W. zu einem Brei verrieben und mit 50–60 ccm sd. W. in einen Kolben gespült; man setzt 25 ccm einer 10%ig. Natronlauge hinzu und digeriert 5 Stdn. am Rückflußkühler. Darauf wird die Fl. mit konz. Essigs. bis zur schwach alk. Rk. versetzt u. in einem Meßkolben von 250 ccm bis zur Marke mit W. aufgefüllt; nach dem Absetzen und Filtrieren säuert man 50 ccm des Filtrates mit konz. Essigs. deutlich an, fügt 20 ccm einer 10%igen, ebenfalls schwach essigs. Lsg. von Bleiacetat hinzu und füllt auf 100 ccm Fl. auf. 10 ccm des Filtrates gießt man zu 5 ccm verd. H_2SO_4 (1:3) hinzu, versetzt mit 30 ccm abs. A., läßt absetzen, filtriert durch ein aschefreies Filter und wäscht mit 80%ig. A. nach; der getrocknete Nd. wird gegläht und gewogen, der Bleigehalt des so gewonnenen $PbSO_4$ wird von demjenigen abgezogen, den die angewandte Bleiacetatlsg. besitzt, woraus sich die vom alk. Pfefferauszug gebundene Pb-Menge ergibt. Vf. bezeichnet als „Bleizahl“ diejenige Menge met. Bleies (in Gramm), welche durch die im Auszuge von 1 g Pfefferpulver (Trockensubstanz) enthaltenen bleifällenden Körper gebunden wird. Es lieferten z. B.:

	Bleizahl		Bleizahl
Lampong, „rein, naturell“	0,054%	Light Penang Pepper	0,075%
Trang Pepper, Mittelsorte	0,068 „	Penang, schlechte Sorte	0,116 „
Trang Black Pepper	0,047 „	Penang, schlechteste Sorte	0,122 „
Penang Ia, straubfrei	0,061 „	Pfefferstaub	0,122 „
Penang, Mittelsorte	0,068 „	Abfälle zur Weisspfefferfälschung	0,109 „
Schalen (7 Proben)	0,129–0,157 „	Abfälle, weniger Schalen ent-	
Fruchtspindeln (Penang)	0,143 „	halten	0,082 „
Pfefferbruch von der Weisspfefferfabrikation 0,109–0,122, Weisspfeffer mit wenig Schalen 0,006 u. 0,013, schalenhaltig 0,027. (Arbb. Kais. Ges.-A. 9. 509–36.) Prosk.			

E. Utescher, *Die alkalische Reaktion einiger Nahrungsmittel, bezw. einiger Konserven.* Im Gegensatz zu einer Angabe in KÖNIG's Chemie der menschlichen Nahrungs- und Genußmittel stellt Vf. fest, daß verschiedene Arten fettarmer Käsesorten z. B. Holsteiner Magerkäse, Norwegischer Appetitkäse, Harzer Käse, schwach alkal. reagieren, ohne überreif zu sein. Ebenso reagieren Hummer in Dosen, gepökelter und geräucherter Schinken, Sardellen und Matjeshäringe gewöhnlich schwach alkal., ohne daß an deren Qualität etwas auszusetzen ist. Durch die alkal. Rk. der Hummern wird die Verzinnung der Dosen nicht unerheblich gelöst, ein Übelstand, dem

neuerdings dadurch abgeholfen wird, daß das Innere der Dosen mit Pergamentpapier ausgelegt wird. (Apoth.-Zg. 9. 765.) FROMM.

H. J. Lebedeff, *Über Brot aus kornradehaltigem Roggenmehl*. Während die Kornrade infolge ihres Githagin-Gehalts (nach KOBERT Gehalt an *Agrostemma-Sapotoxin*) giftige Eigenschaften zeigt, kommen Vergiftungen durch Brot aus kornradehaltigem Mehl sehr selten vor. Vf. beobachtet, daß sowohl das kornradehaltige Mehl als auch der daraus gemachte Teig schon in geringen Dosen giftig wirken, während Brot erst bei einem Gehalt von 33% an Kornrade giftige Eigenschaften zeigt. Demnach wird durch den Prozeß des Backens, übrigens schon durch eine Temperatur von 100°, die Wirkung des Githagins zum größten Teile aufgehoben. Vf. bestimmt das Githagin quantitativ nach folgender Methode. Gepulverte Kornradesamen werden je 4 Stunden auf 90° erwärmt und im SOXHLET'schen Apparat mit Ä. extrahiert. Die Patrone wird vom Ä. befreit und unter Beigabe von Tierkohle 30 Stunden mit 96% Ä. extrahiert. Der heißfiltrierte Ä. setzt beim Abkühlen das Githagin ab, welches gesammelt, mit Ä.-A. gewaschen, bei 100° getrocknet und gewogen wird. Vf. findet in Kornradesamen 4,1—4,57%, in deren Embryo 14,53% Githagin. Brot, das mit 25% Kornradesamen gebacken war, enthielt statt 1,1% nur 0,113% Githagin. (Pharm. Z. f. Rußland. 33. 596—98. 18/9.) FROMM.

Carl v. Muzaközy, *Reifegrad und Fettgehaltbestimmung der Käse*. Das Reifen des Käses besteht nach der Ansicht des Vf. hauptsächlich darin, daß ein Teil des Caseins aus der in verd. Säuren unl. Form in die l. Form übergeht. Die Verdaulichkeit des Käses steht im Zusammenhang mit eben jener L. der Eiweißstoffe. Die Verdauungsstörungen nach Genuß überreifen Käses haben ihren Grund darin, daß die Magensäfte mit II. Proteinen gesättigt sind. Der Reifegrad des Käses wird also durch die Menge der l. Eiweißstoffe bestimmt. Zu diesem Zweck wird in zerkleinertem, entfettetem und getrocknetem Käse erst Gesamtasche und Milchzucker bestimmt, dann ein anderer Teil auf gewogenem Filter mit 0,5% Essigsäure ausgewaschen, der Gewichterückstand und dessen Asche bestimmt. Aus diesen Daten läßt sich die Menge der l. Eiweißstoffe berechnen. — Die Fettmenge des Käses bestimmt Vf. nach der aräometrischen Methode von SOXHLET, indem er 25 g fein zerriebenen Käse mit 160 ccm W., 25 ccm KOH und 60 ccm wasserhaltigen Ä. behandelt und im übrigen wie bei der Milchuntersuchung verfährt. (Z. Nahrungsm. Hyg. Waar. 8. 266—68. 14/10. [8/9*] Budapest, Vortrag in der VII. Sekt. des internat. Kongr. für Hyg. und Demogr.) FROMM.

G. Lange, *Fälschung von Nahrungsmitteln, in Deutschland beobachtet*. Bier- u. Biersurrogate. Eine Probe war infolge zu niedriger Temperatur bei der Gärung durch Hefe getrübt; eine andere wurde als nicht ausgegoren beanstandet, ein Surrogat bestand aus karamelhaltiger Fl. — Butter: 3 Proben zeigten zu hohen Wassergehalt; 3 waren verdorben, 6 von geringer Qualität infolge mangelhafter Behandlung; 3 gesundheitsschädlich durch Ranzigkeit von 19,4°, 16° und 15,2°; andere zeigten 7,7°, 6,6°, 5,7°, 5,2°, 4,7°, veranlaßt durch ungenügendes Auskneten der Molken. Neuerdings wird Butter mit anormal hohem W.-Gehalt in den Handel gebracht, dem zu begegnen wird behördlicherseits Feststellung eines Minimalgehaltes (80%) an Fett vorgeschlagen. 3 Butterproben enthielten 23,6, 23,5 und 35,8% W., überdies waren sie verdorben. — Fruchtsäfte: Erdbeersaft aus Glucose wurde beanstandet, Erdbeeressenz hielt Anilinfarbe, ein Präparat zur Farbenverbesserung von Erdbeersaft war nicht gesundheitsschädlich. — Kaffeesurrogat: 2 Proben bestanden aus geröstetem Kaffee vermengt mit Cerealien und Karamel, bzw. Cichorie. — Mehl: 3 Proben Roggenmehl mit Weizen verfälscht. — Milch: 7 Proben waren verdünnt, 1 entrahmt. 114 Proben Kindermilch, die zur Untersuchung gelangten, waren sämtlich gut. Bei regelmäßiger Milchkontrolle für mehrere Molkereien wurden 65 Proben

der Lieferanten beanstandet, in einem Falle Zusatz von 40—50% W. gefunden. — Spirituosen: In einem Kognak fand sich Cl , H_2SO_4 , Ca -Salze etc., von zugesetztem W. herrührend. — Wein: 23 Pr. wurden beanstandet, 6 Ungar-Medizinweine waren Kunstprod., 10 Moselweine enthielten zuviel W. u. Zucker; ein Pfälzer Weißwein enthielt unvergorenen Zucker; ein Rotwein für Diabetiker war gezuckert; 3 französische Weine, Graves, hielten in 1 l 2,54, 2,86, 2,70 g K_2SO_4 , einer davon war außerdem gezuckert. Ein normaler Malaga zeigte starke Trübung durch Weinstein. — Verschiedene: In einem grünen Möbelstoff fand sich Cu -Arsenit, in einer Seife 11,9%, Seesalz, in Ablaufhähnen 38 u. 39% Pb. (Rev. intern. falsific. 8. 1. 15/9. Städtisches Labor. Hannover.) SCHMITZ-DUMONT.

A. Lam, Fälschung von Nahrungsmitteln, beobachtet in Holland. Milch: Von 378 Proben Vollmilch wurden 92 beanstandet, 39 als abgerahmt oder mit abgerahmter Milch vermischt, 27 als abgerahmt und mit W. verdünnt, die übrigen als mit W. verdünnt; dabei wurde als Minimum beobachtet: Fett 1,52%, Trockensubstanz 9,34%, fettfreie Trockensubstanz 7,35%, als Maximum: Fett 2,40, Trockensubstanz 10,88, fettfreie Trockensubstanz 8,9%. Von 225 Proben abgerahmter Milch enthielten 110 weniger als 8,4% fettfreie Trockensubstanz. Der Wasserzusatz zeigte sich bei diesen auch durch den geringeren Chlorgehalt gegenüber dem der nicht abgerahmten Milch. Die Aufsichtsbeamten waren diesbezüglich angewiesen, entrahmte Milch mit weniger als 28° Laktodensimeter-RECKNAGEL zurückzuweisen, mit 28—32° zur Unters. beizubringen, mit mehr als 32° passieren zu lassen. — Butter: Von 15 Proben Natur- und Kunstbutter wurde eine letzterer Art beanstandet, welcher 27% W. vermittels eines Stärke und Gelatine haltigen Präparates inkorporiert waren, daneben fand sich noch 1% Borax. — Mehl: 290 Proben; mehrere Weizenmehle waren mit Buchweizen, Reismehle mit Kartoffelstärke, Buchweizen mit Reisstärke gefälscht, 51 Proben durch Schimmel oder Milben verdorben, wovon 27 durch Begießen mit Petroleum vernichtet wurden. — Getrocknete Früchte: 9 Proben; 6 verschimmelt, 2 sinkhaltig (60 mg auf 100 g Äpfel). — Spirituosen: Von 12 Proben Genièvre mit garantiert 40—46% Vol. A. zeigten 6 weniger als 40%, 3 weniger als 35%, eine 27%; eine genügte nicht der KMnO_4 -Probe, enthielt beträchtlich Aldehyd. — Verschiedene: „Plantenroot“, eine künstliche Farbe für Zuckerwaren, frei von schädlichen Stoffen, enthielt einen dem Erythrosin ähnlichen Farbstoff. „Butterfarben“, 3 Proben bestanden je aus Orleans, Viktoriagelb, Martiusgelb. Leberthran: Eine Probe aus Norwegen für 1 a befunden. Konservierungsmittel für Fleisch und Butter „Preservitas“ bestand aus Borax und NaCl . — In einer Tabelle stellt Vf. noch die monatlichen Mittelwerte für 1893 zusammen, welche bei fortlaufender Kontrolle von 7 Milchwirtschaften gewonnen wurden. Fünf Betriebe gaben Stallproben von normaler Beschaffenheit, bei einem zeigte die Milch im Januar 2,7, im Februar 2,5, im März 2,3%, Fett, ein anderer im März 2,5, im April 2,6, im Mai und Juni 2,7%. (Rev. intern. falsific. 8. 2—6. 15/9. Städt. Labor. in Rotterdam.) SCHMITZ-DUMONT.

A. Laubi, Fälschungen, beobachtet in der Schweiz. Im Kantonal-Laboratorium von Zürich wurden 1893 2533 Proben untersucht, beanstandet wurden von 35 Proben Bier 1, von 36 Pr. Butter 10, von 8 Pr. Konserven 8, von 8 Pr. Konservierungssalz 3, von 5 Pr. Gewürz 2, von 4 Pr. Honig 2, von 495 Pr. Milch 53, von 2 Pr. Petroleum 0, von 260 Pr. Wasser 70, von 933 Pr. Wein 204, von 701 Pr. Fleisch u. Wurst 15, von 4 Pr. Zuckerwaren 2, von 20 Pr. verschiedener Nahrungsmittel 0, von 27 Pr. Gebrauchsgegenständen 0. (Rev. intern. falsific. 8. 6. 15/9.) SCHMITZ-DUMONT.

J. Rochard, Verschiedene Fälschungen. Vf. berichtet über eine Massenfälschung von französischer Butter mit Margarine, über betrügerische Verfahren, verdorbenes Olivenöl aufzubessern und marktfähig zu machen. Zu diesem Zwecke wird das ranzige Öl anhaltend mit A. geschüttelt und dieser abdestilliert. Genügt dieser Pro-

zels nicht zur Beseitigung des verdorbenen Geschmacks, so wird das Öl mit 5% MgO anhaltend verrührt und über Asbest filtriert; schlägt dieses nicht an, so wird mit Na-Aluminat oder Lösung von Casein in Ammoniak gemischt und überhitzter Dampf eingeleitet. Das hiernach erhaltene schwarze Öl wird durch Tierkohle, kaustische Soda, Magnesium- oder Wasserstoffsuperoxyd entfärbt. In anderen Fabriken mischt man 25 l des Öles mit 75 l Baumwollsaamenöl, 5 kg Margarine u. digeriert das Gemisch mit dem Fleisch von Oliven. Selbst Vaseline wird zu 10% zugesetzt, um ihm vollen Geschmack zu geben. Als Konservierungsmittel wird Asaprol, Phenolsulfosäure, Formol zugesetzt, Mittel, welche vorläufig zu wenig bekannt sind, um gebilligt zu werden. Zum Schluss wird der Vorschlag gemacht, zur Verhütung derartiger Mißbräuche das Öl am Produktionsorte untersuchen u. gerichtlich versiegeln zu lassen. (Rev. intern. falsific. 8. 7—8. 15/9.) SCHMITZ-DUMONT.

A. Bertschinger, Fälschungen, beobachtet in der Schweiz. Im städtischen Laboratorium von Zürich wurden 6546 Proben untersucht; beanstandet wurden von 3471 Proben Milch 7,1%, von 844 Pr. Wasser 20,6%, von 680 Pr. Wein 30,3%, von 539 Pr. Wurst 3,9%, von 123 Pr. Gewürz 13%, von 106 Pr. Bier 7,6%, von 89 Pr. Butter 21,8%, von 50 Pr. Honig 7,1%, von 63 Pr. künstlichem Mineralwasser 0, von 47 Pr. Himbeersaft 6,4%, von 22 Pr. Limonade 18,2%, von 18 Pr. Farbstoffen f. Limonade 16,7%, von 24 Pr. Zuckerwaren 12,5%, von 26 Pr. Früchten 96,2%, von 63 Pr. verschiedenen Nahrungsmitteln 18,6%, von 109 Pr. Leuchtgas 0%, von 46 Pr. Urin 0%, von 23 Pr. Schlamm aus Bierdruckapparaten 100%, von 22 Siphonverschlüssen 63,6%, von 127 Gebrauchsgegenständen 26%, von 54 Pr. Spielwaren 27,8%. Hierzu werden noch folgende Beobachtungen mitgeteilt: Die Milchfettbestimmung nach GERBER ist nur für vorläufige Prüfung brauchbar. Eine große Anzahl Brunnen war durch Düngung einer Wiese infiziert worden. — Die beanstandeten Weine enthielten zum Teil zuviel SO_2 , zum Teil waren sie verdorben oder zu stark gegipst. 90 Fässer Medizinal Tokayer, der teils verdorben, teils gefälscht war, wurden gerichtlich versiegelt nach Berlin zurückgeschickt. — Wurst war verdorben, mit Mehl oder mit Farbstoff versetzt. — Gewürze: Majoran war mit Sand, weißer Pfeffer mit Mehl oder Olivenkernpulver, desgleichen schwarzer Pfeffer versetzt. — Bier: 2 Proben enthielten Salicylsäure, andere waren nicht ausgegoren. — Butter: Die aräometrische Prüfung nach AMBÜHL und die KREIS'sche Schwefelsäuremethode gaben genügende Resultate, als entscheidend wurde die REICHERT-MEISSL-Zahl benutzt. — Honig aus Italien und Ungarn ist minderwertig; HANLE's Prüfungsverfahren gab ungenügende Resultate. Limonaden u. Himbeersaft waren künstlich gefärbt; eine große Partie verdorbener Himbeeressenz und daraus gefertigter Limonade wurde beschlagnahmt. — Zuckerzeug war in giftiger, grüne Farbstoffe haltender Verpackung. — Spielzeug aus Holz, in Tirol gefertigt, enthielt Bleiweiß. — Siphonverschlüsse hielten 29 bis 45% Pb. — Eine Zinnpfanne enthielt 40,4% Pb. — Vor Kauf von Reisfutterabfällen (balle de rize) wird gewarnt, da dies Prod., oft größtenteils aus Cellulose bestehend, 23% Mineralstoffe u. über 20% SiO_2 enthielt. (Rev. intern. falsific. 8. 6—7. 15/9.) SCHMITZ-DUMONT.

Analytische Chemie.

Walter Colquhoun, Analyse durch Messung feuchter Gase. Dasselbe Prinzip, welches der Vf. früher (S. 671) für die Harnstoffbestimmung angewendet hat, läßt sich auf alle Fälle übertragen, in denen aus der Messung eines feuchten Gases die Menge der Substanz bestimmt werden soll, aus der das Gas entwickelt worden ist. Man variiert nach der Temperatur und dem Barometerstand die abzumessende oder abzuwägende Menge der zu untersuchenden Substanz so, daß 1 ccm des Gases 0,1%,

oder einem Milligramm des zu bestimmenden Stoffes entspricht. Für diese Berechnung giebt der Vf. die Formeln u. zur Erleichterung der Rechnung Tabellen. (Chem. News 70. 175—76. 12/10. Glasgow.) **BODLÄNDER.**

F. Gantter, *Über gasvolumetrische Methoden*. Vf. führt das von ihm konstruierte *Gasvolumeter* (vgl. 93. II. 897) vor. Mit demselben läßt sich HNO_3 auf folgende Art bestimmen. Salpetersäure wird von phosphoriger Säure zu salpetriger Säure reduziert, die letztere entwickelt mit Salmiak Stickstoff. Die Hälfte des in einer solchen Operation entwickelten und im Gasvolum gemessenen Stickstoffs stammt aus der Salpetersäure. (Freie Verein. bayr. Vertreter d. angew. Chemie. Aschaffenburg; F. Leb. 1. 430—31. 30/9.) **FROMM.**

Hugo Laser, *Die makroskopische Wasseruntersuchung durch Anwendung von Wasserstoffsuperoxyd*. GOTTSTEIN gab an (94. I. 168), daß überall, wo in einem W. mehr als 1000 Keime vorhanden sind, bei Zusatz von H_2O_2 eine schwache Gasentwicklung aufträte. GOTTSTEIN sieht diese Rk. als ein einfaches und bequemes Mittel an, um zu kontrollieren, ob z. B. Filter gut funktionieren, also als „Vorprobe“ und zum teilweisen „Ersatz für die umständlichere Plattenkulturmethode“. Vf. hat diese Angaben GOTTSTEIN's nachgeprüft, und fand nur bei einer aus dem Bodensatz eines Eiskastens entnommenen Wasserprobe mit über 100000 Keimen im Kubikzentimeter eine lebhaft Gasentwicklung. In ca. 20 anderen verschiedenen Proben, deren Keimgehalt zwischen 40 und 11520 schwankte, traten die Blasen dagegen in einer Weise auf, daß ein sicherer Schluß sich absolut nicht ziehen ließe. Ein W. mit weniger als 1000 Keimen zeigte oftmals eine lebhaftere Gasentwicklung, als ein solches mit mehr als 1090 Keimen. Vf. kann das Verf. also für die Wasserunters. nicht empfehlen. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. 16. 180—82. Königsb. Hyg. Inst.) **PROSK.**

Charlotte F. Roberts, *Die Tierstellung von Kaliumpermanganat bei der Eisenanalyse*. Als Urmaß dient am besten elektrolytisches Eisen, welches man durch Elektrolyse von Ammoniumferrosulfat in einer mit Kaliumoxalat und Ammoniumoxalat versetzten Lösung durch einen Strom von 2 Ampères erhält. Man stellt hiermit die Chamäleonlg. und mit dieser eine Eisenchloridlsg., welche man für die spätere Kontrolle des Chamäleoniters reserviert. (Am. J. Science, SILLIMAN [3.] 48. 290—306. Oktober. Cambridge.) **BODLÄNDER.**

L. van Slyke, *Bestimmung von Albumin in Kuhmilch*. In Fortsetzung seiner Arbeit über Bestimmung des Caseins (94. I. 233) untersucht Vf., inwieweit die Ermittlung des Albumins, d. h. der durch Erhitzen aus der caseinfreien Fl. abcheidbaren N-Verb., durch die Dauer des Erhitzens beeinflusst wird. 10 verschiedene Milchproben wurden in je 2 Parallelversuchen nach Abscheidung des Caseins im kochenden Wasserbade von 5 Min. an bis zu 10 Stdn. erhitzt. Es stellte sich heraus, daß nach 10—15 Min. das Albumin völlig gefällt war. Zum Schluß wird das bereits über Ausführung der Best. von Gesamt-N-Verb., Casein, Albumin u. den übrigen N-Verbb. gesagte kurz zusammengefaßt. (J. Amer. Chem. Soc. 16. 712—15.) **SCHMITZ-DUMONT.**

H. Král, *Die Bestimmung der salpetrigen Säure in ihren Verbindungen bei Gegenwart von Eisenoxydsalzen*. Vf. giebt zur Anstellung der Jodstärkereaktion auf N_2O_3 in Fe-haltigem W. die Vorschrift, das W. mit 10%ig. Oxalsäurelösung anzusäuern und dann Jodkaliumstärkelsg. (1 Teil KJ auf 10 Teile Stärke) zuzugeben. Während HCl , H_2SO_4 und Essigsäure bei Gegenwart von Fe_2O_3 -Salzen schon allein nach einiger Zeit Bläuung hervorrufen, tritt bei Oxalsäure die Reaktion nur bei Gegenwart von N_2O_3 ungestört durch Fe_2O_3 -Salze ein. (Pharm. Centr.-H. 35. 619 bis 620. 4/10. Olmütz.) **SCHMITZ-DUMONT.**

Carl Kippenberger, *Kritische Studien der Methoden der Kohlensäurebestimmung in Trink- und Mineralwässern, mit besonderer Berücksichtigung der Trennung der freien und halbgebundenen von der zu Monocarbonaten gebundenen Kohlensäure nebst*

Beiträgen zur Kenntnis kohlensaurer Salze in den Wässern. (Forts. v. S. 627.) Vf. bespricht in diesem Abschnitte die Methoden der Kohlensäurebestimmung, welche auf dem Prinzip der Gewichtsanalyse beruhen, und berücksichtigt speziell die Methoden von FRESSENIUS, HIMLY, den Apparat von KOLBE, FRESSENIUS, CLASSEN und BORCHERS, welchen er einigermaßen modifiziert, den Apparat von FINKENER, endlich die Verfahren von TORNOE, STOLBA, W. J. LAND. (F. Leb. 1. 432—45. 30/9. München. Pharmaz. Instit. und Lab. f. angew. Chemie d. Univ.) FROMM.

Bogomolow, *Anwendung von Farbstoffen zur Erkennung und Unterscheidung verschiedener Eiweißarten.* Vf. giebt folgende Farbenreaktionen an, die er durch Verss. erprobte: *Albumin* mit Korallin blaurosa. *Myosin* hebt den Dichroismus ins Grüne spielender Farben auf, giebt dem Methylenblau und Gentianaviolett blaue Tönung, ändert Methylgrün in ausgesprochenes Dunkelgrün, Eosin und Floxin in Himbeerrot. Durch Kochen koaguliertes Myosin wird korallenfarben, Myosinlag. färbt sich vorübergehend ebenso. *Pepton* mit Kongo orangeroter Nd., mit Eosin Änderung des Farbentones ohne Aufhebung des Dichroismus, desgleichen mit Methylgrün und Safranin; Korallinpulver wird orangegeb, seine Lag. farblos; mit Floxin himbeerfarbene Flocken. *Nuclealbumin* mit Eosin deutlich orange, mit Methylgrün reingrün, mit Gentianaviolett blau. *Syntonin* mit Kongo braun, mit Safranin gelb, mit Korallin rötlichgelb, mit Methylgrün grün. *Alkalalbuminat* mit Eosin rosaviolett, mit Korallin kirschviolett, mit Safranin keine Farbänderung, mit Kongo rosa Schimmer, mit Floxin keine Farbänderung. *Fibrin* färbt sich mit allen Farben, am schlechtesten mit Säurefuchsin. Im Anschluß hieran werden die von ZENONI in Turin (Centr.-Bl. f. innere Med. 1894. Nr. 12) zur Auffindung von Schleim etc. durch Rk. auf Safranin (v. BINSCHIEDLER u. BUSCH, Basel) gemachten Angaben erwähnt: Sputum auf einem Uhrglas ausgestrichen, in A. getaucht; mit Safranin gefärbt, zeigt Schleim (Mucin) durch Gelbfärbung an, Albumin (pneumonisches Sputum) durch Rotfärbung. *Oxyhämoglobin*-Krystalle von Hund oder Pferd, mit verd. Farbstofflag. behandelt, werden zum Teil ohne Formänderung entfärbt, zum Teil dabei am oberen und unteren Ende zerstört, so daß ein an Hämatoidinkrystalle erinnernder Rhombus entsteht. *Methämoglobin*- u. *Hämoglobin*-Krystalle hingegen werden durch eine ganze Reihe Farbstoffe gefärbt. *Oxyhämoglobin*, unter dem Deckgläschen verrieben, färbt sich mit Rubin rot, *Hämoglobin* violett. (St. Petersb. med. Wochschr. 1894. Nr. 34; Dtsch. Chem.-Ztg. 9. 324. 9/10.) SCHMITZ-DUMONT.

Arthur Bornträger, *Über die Beeinflussung des Reduktionsvermögens der Invertzuckerlösungen durch Stehenlassen oder Eindampfen mit Bleizucker oder Bleiessig.* Vf. hat gezeigt, daß durch das Verdampfen von Süßweinen auf das ursprüngliche Volum nach der Ausfällung des Bleies mit Soda das Reduktionsvermögen des Zuckers nicht unerheblich erniedrigt wird (S. 720). Die in der vorliegenden Abhandlung mitgeteilten Verss. zeigen nun, daß, wenn man nicht erst das Filtrat vom Auswaschen des Sodaniederschlags, sondern bereits Filtrat und Waschwässer von der Bleiessigfällung einengen wollte, die Zuckerbestimmung ebenfalls zu niedrig ausfallen würde, da sowohl die Ggw. von Bleizucker, wie von Bleiessig beim Eindampfen von Invertzuckerlösungen Zuckerverluste verursacht. Bloßes Stehenlassen der Fl. nach der Bleifällung (ohne einzudampfen) kann dagegen in der Weinanalyse kaum einen nennenswerthen Fehler zur Folge haben. (Z. angew. Ch. 1894. 579—82. 1/10. Portici. R. Scuola Sup. di Agric.) MEYER.

Arthur Bornträger, *Über den Einfluß, der Volume der durch Bleiessig und etwa später noch durch Soda oder Glaubersalz hervorgerufenen Niederschläge auf die Resultate der Zuckertitrierungen in Weinen vor und nach der Inversionsprobe.* Nach den mitgeteilten Verss. wurden sowohl bei bloßer Anwendung von Bleiessig, als auch bei nachfolgender Ausfällung mit schwefelsaurem oder kohlensaurem Natrium, nach Zusatz von Chlornatrium oder ohne einen solchen, stets fast genau die gleichen Ge-

halte an Zucker gefunden, sei es, daß man die Ndd. ausgewaschen hatte oder nicht. Außerdem stimmten die gefundenen Zuckergehalte sehr gut mit den wirklich vorhandenen überein. Vf. erklärt hiernach das Auswaschen der Ndd. bei der Weinanalyse für unbedingt überflüssig und empfiehlt die allgemeine Abschaffung dieser umständlichen Operation. Auch bei der Analyse von Mosten wird das Auswaschen fortfallen können. (Z. angew. Ch. 1894. 583—91. 1/10. Portici. R. Scuola Sup. di Agric.)

MEYER.

P. L. Aslanoglou, *Die sauren Bestandteile der Weine*. Die summarische Bestimmung der flüchtigen und der nicht flüchtigen Säuren im Wein giebt keinen genügenden Anhalt zur Beurteilung der Weine, weil häufig Weine, die bei der Analyse einen hohen Säuregehalt aufweisen, für den Geschmack weniger sauer sind als Weine von minderm Säuretitel. Es liegt das teilweise an der Ggw. von neutralen Stoffen, durch die der saure Geschmack verdeckt wird, teilweise an der Ggw. von leicht verseifbaren Estern, die beim Titrieren, nicht aber beim Kosten hydrolysiert werden, u. daran, daß der Geschmack verschiedener Säuren u. saurer Salze von gleichem Titer große Unterschiede aufweist. Um *Weinsäure* u. *Äpfelsäure* zu bestimmen, ermittelt man in 100 ccm Wein die H_2SO_4 , setzt dann zu 500 ccm genau die zur Fällung der H_2SO_4 nötige Menge Chlorbarium, filtriert vom Bariumsulfat, teilt das Filtrat in zwei gleiche Teile, dampft jeden zum Sirup ein und giebt zu jedem Rückstand das dreifache Volum „proof spirit“ (Alkohol von 49,3 Gew.-%). Es krystallisieren Kaliumditartrat und Calciumdimalat aus; die Ndd. werden abfiltriert, mit proof spirit ausgewaschen, im Vakuum getrocknet und gewogen. — Das Gewicht beider Ndd. muß gleich sein. Den einen wäscht man mit einer wss., in der Kälte gesättigten Lsg. von Weinstein, den anderen mit einer ebensolchen Lsg. von Calciumdimalat und erhält durch Wägung der Rückstände das Gewicht des Kaliumditartrats und des Calciumdimalats. Die Ndd. werden nach der Wägung auf Identität u. Reinheit geprüft.

Um alle organischen Säuren zu bestimmen, stellt man auf das genaueste die Alkalität der Asche von 50 ccm Wein fest, setzt dann zu 7—8 l genau die der Alkalität äquivalente Menge H_2SO_4 und destilliert, bis $\frac{1}{10}$ der Fl. übergegangen sind. Das Destillat titriert man mit Normalalkali, fügt einen gemessenen kleinen Überschuss von Alkali hinzu und dampft auf 250 ccm ein. Den Rückstand versetzt man mit der zur Sättigung des überschüssigen Alkalis nötigen Säure und mit $\frac{1}{100}$ der zur Sättigung des an flüchtige Säuren gebundenen Alkalis nötigen Menge H_2SO_4 u. destilliert. Es gehen nach **DUCLAUX** zuerst die höheren flüchtigen Fettsäuren über (*Valeriansäure*); indem man weiter kleine Mengen H_2SO_4 zusetzt, destilliert und die Destillate getrennt untersucht, kann man alle flüchtigen Fettsäuren bestimmen. In dem Rückstande von der Destillation der flüchtigen Säuren kann man die fixen organischen Säuren einzeln bestimmen. Man fällt durch Alkohol alle anorganischen Salze und bekommt in das h. Filtrat nur die organischen Säuren und das Glycerin. Das Filtrat wird eingedampft und mit A. und Ä. ausgeschüttelt, wobei nur Glycerin und Bernsteinsäure in Lsg. gehen. A. u. Ä. werden abgedampft, die Bernsteinsäure wird durch Barytwasser genau neutralisiert, es wird eingedampft und mit A. und Ä. extrahiert. *Glycerin* geht in Lsg., *Bariumsuccinat* bleibt zurück, wird gewogen und identifiziert. Die durch A. u. Ä. von der Bernsteinsäure befreiten fixen organischen Säuren neutralisiert man mit Kalkwasser, filtriert vom *Calciumtartrat*, welches gewogen wird, kocht das Filtrat eine Stunde, filtriert heiß vom *Calciumcitrat*, wäscht erst mit h. W., darauf mit 25%igem A. und wägt das *Citrat*. Das Filtrat dampft man auf 200 ccm ein, fügt absol. A. hinzu, bis keine Trübung bei erneutem Zusatz mehr entsteht, läßt eine Stunde stehen und filtriert vom *Calciummalat*, welches man wägt. (Chem. News 70. 176—78. 12/10.)

BODLÄNDER.

Schluss der Redaktion: den 30. Okt. 1894.

Japanlackfarbe,

peinture brillante du Japon,
schützt Holz und Metalle gegen atmo-
sphärische Einflüsse besser als Ölanstrich
oder Lacküberzug. [118]

Societät Molijn & Co., Rotterdam.

Fabrikanwesen

[168]

zu jedem Betriebe geeignet. Kon-
stante Wasserkraft (8 HP) nebst
Mühlgebäude und Mühlenwerk mit 2
Mahlgängen in bestem Zustande,
Rösterei, 2 Trockenhallen, Vorrathsh.,
Farb-Magazin, Remise, Schmiede,
neuem zweistöckigen Wohnhause m.
15 Räumen, Keller, Garten, Acker
und Wiesen in schönster Lage des
Taunus, 35 Min. von der Bahn, in
nächster Nähe größerer Ortschaften,
soll anderw. Unternehmungen weg., zu
25000 sofort verkauft werd. Bill.
Arbeitslöhne. Coul. Zahlungs-Bed-
ingungen. Zwischenh. verb. Off. u.
A. 96 an Rud. Mosse, Frankfurt a.M.

Deutsches Schwamm-Import-Haus

J. Lorenz, Offenbach a. M.

Billigste und reellste Be-
zugsquelle in Schwämmen
jeder Art. [158]

Muster-Sortimente 5—100 Mark.

E. größte chemische Fabrik Umstände
halb. sogl. verkäuflich. Zur Übernahme
ca. 30000 M. erforderlich. Off. sub. J. K. 8386
an Rudolf Mosse, Berlin SW. erbeten. [165]

Jute-Sackband,

4 fach bis 6 fach à 60 Pf. per Kilogr., 8 fach
bis 11 fach à 65 Pf. per Kilogr.

Sackcordel,

gute, starke Qualität à 75 Pf. per Kilogr.

Plombenschnur

zum Zubinden der Säcke, welche plom-
biert werden sollen, à 100 Pf. per Kilogr.

Näh-Bindfaden

zum Zunähen der Säcke à 110 Pf. per
Kilogr. liefern als Spezialität [188]

Brüder Holtschmidt,
Braunschweig. 67.

Verlag von Leopold Voss in Hamburg, Hohe Bleichen 34.

Das mikroskopische Gefüge der Metalle und Legierungen.

Vergleichende Studien

VON

H. Behrens,

Professor an der Polytechnischen Schule in Delft.

Mit 3 Figuren im Text und 123 Figuren auf 16 Tafeln.

1894. Preis gebunden M. 14.—.

... Das Werk sei nicht nur allen Forschern auf diesem Gebiete, sondern auch allen Ver-
waltungen von Werkstätten zur Metallbearbeitung angelegentlichst empfohlen.

Zeitschrift für das Berg-, Hütten- und Salinenwesen in Preussischen Staaten, Bd. 49, Heft 2.
Besonders ist schon seit längerer Zeit das Streben namhafter Forscher darauf gerichtet,
verschiedene Eigenschaften der Legierungen und besonders des Eisens, welche sich aus der chemi-
schen Zusammensetzung allein nicht erklären lassen, durch Zuhilfenahme der mikroskopischen
Abbildung zu begründen. Professor H. Behrens hat sich dazu in einer bemerkenswerthen Weise der
höchst mühevollen Aufgabe unterzogen, die Arbeiten der verschiedenen Gelehrten mit Eingliede-
rung seiner eigenen Untersuchungen zusammenzustellen, und so ein Metall als ein Ganzes dar-
zustellen, wie es in seinem Werke dar-
... Das ganz besondere Wert verdienen diese Werke mit 16 Tafeln versehenen Figuren. Ich
glaube, dass auch gerade infolge dieser vorzüglichen Abbildungen das Buch den Interessenten sehr
willkommen sein wird. (Druckauf Essen), April 1894.

Das die Resultate langjähriger Studien enthaltende Werk bringt wichtige neue Beiträge zur
Kenntnis der Eigenschaften der Metalle und Legierungen und ist durch die sehr
sehr sauber ausgeführten Tafeln, werden ferner vergleichende Studien sehr erleichtern.

Der

[167]

Chemiker-Kalender für 1895

herausgegeben von Dr. R. Gredermann ist erschienen. Preis in Leinwand gebunden M. 4.—, in Leder gebunden M. 4.50. Wir empfehlen dieses bewährte und praktische Hilfsbuch allen wissenschaftlichen und praktischen Chemikern angelegentlichst. Der Kalender ist durch alle Buchhandlungen zu beziehen.

Verlagsbuchhandlung von Julius Springer in Berlin N.

Verlag von Leopold Voss in Hamburg, Hohe Bleichen 34.

Handbuch der organischen Chemie.

Von

Dr. F. Beilstein,

Mitglied der Kaiserlichen Akademie der Wissenschaften zu St. Petersburg,
Professor der Chemie am Technologischen Institut daselbst.

Dritte Auflage.

In Lieferungen zum Preise von je M. 1.80. (Zuletzt erschien Lieferung 39.)

Platinschmelze und Platinaffinerie

der Tentelew'schen chemischen Fabrik bei St. Petersburg.

[140]

Chemisch reines Platin in Barren, Blech, Draht (hart oder weich), Tiegel, Schalen, Konzentrationsgefäße für Schwefelsäure und sonstige Geräte, auch nach Zeichnung.

Platinbruch wird in Zahlung genommen. — Adresse:

Tentelew'sche chemische Fabrik, St. Petersburg.

„Universal“-Knet- und Misch-Maschine.

Patent Werner-Pfleiderer.

[93]



Schutzmarke.

Beste Maschine für alle in der chemischen, pharmazeutischen und keramischen Industrie vorkommenden Mischungen, Knetungen, Malazierungen, Incorporierungen, Emulsionen etc.

Ferner Spezialitäten:

Walzwerke, Pressen, Pillenmaschinen, Siebmaschinen etc.

Werner & Pfleiderer,

Cannstatt — Berlin — Wien — Paris — London.

Pa. Referenzen. Patente in allen Ländern.

72 nur höchste Auszeichnungen. Chicago 1893: 2 Medaillen, 6 Diplome.

Prospekte gratis und franco. Versuche werden kostenlos vorgenommen.

Central-Blatt.

Vollständiges Repertorium

für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie.

Redaktion: Professor Dr. Rudolf Arendt
in Leipzig-Gohlis, Sidonienstrasse 7, I.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Dr. G. BODLÄNDER in Clausthal i/H. — Dr. E. FROMM in Freiburg i. B. — Dr. HEFELMANN in Dresden. — Prof. Dr. JANZEK in Agram. — Dr. RICH. JOS. MEYER in Berlin. — Dr. F. MUHLERT in Prag. — Prof. Dr. W. NERNST in Göttingen. — Prof. Dr. F. NIES in Hohenheim. — Prof. Dr. R. SACHSSE in Leipzig. — Dr. A. SAUER in Heidelberg. — Dr. V. WACHTER in Nördlingen. — Dr. A. WIHTOL in St. Petersburg.

Verlag von LEOPOLD VOSS in HAMBURG, Hohe Bleichen 34.

LXV. Jahrgang (IV. Folge. VI. Jahrgang) Band II.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände.

Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben. Preis des Bandes 30 Mark.

Inhalt: Organische Chemie. A. Trillat, Antiseptische Eigenschaften der Dämpfe des Formaldehyds 857. — R. Cambier und A. Brochet, Darstellung von gasförmigem Formaldehyd zur Desinfektion 857. — W. Lossen, Über amidartige Derivate des Hydroxylamins 858. — Fernand Gaud, Zersetzung der Glucose durch Alkalien 863. — C. J. Lintner und G. Düll, Ein zweites bei der Einwirkung von Diastase auf Stärke entstehendes Achroodextrin 864. — C. Counselor, Xylose und Phloroglucin 864. — A. W. Bishop, L. Claisen und W. Sinclair, Über den Oxymethylenampher 864.

Gärungschemie und Bakteriologie. J. V. Egoroff, Diastase 868. — Alfred Koch und Hans Hosaens, Das Verhalten der Hefen gegen Glykogen 869. — A. Dieudonné, Beiträge zur Beurteilung der Einwirkung des Lichtes auf Bakterien 870; Beiträge zur Kenntnis der Anpassungsfähigkeit der Bakterien an ursprünglich ungünstige Temperaturverhältnisse 870; Über die Bedeutung des Wasserstoffsuperoxydes für die bakterientötende Kraft des Lichtes 870. — Dionys Hellin, Das Verhalten der Cholerabazillen in aeroben und anaeroben Kulturen 870. — Walter Kempner, Über Schwefelwasserstoffbildung des Choleravibrio im Hühnerei 871. — V. Tirelli, Die Mikroorganismen des verdorbenen Maises 871. — G. B. Pellizzi u. V. Tirelli, Ätiologie der Pellagra in Beziehung zu dem Gifte des verdorbenen Maises 871. — Camara Pestana und A. Bettencourt, Bakteriologische Unters. über die Lissaboner Epidemie von 1894 872. — J. H. Wright, Über das Vorkommen des Bacillus diptheriae außerhalb des Körpers 872. — J. J. van Hest, Bakterienluftfilter und Bakterienluftfilterverschluss 872. — Leonhard Wacker, Über die Desinfektionswirkung der überschwefelsauren Salze 873. — F. G. Novy, Die Plattenkultur anaerober Bakterien 873. — L. Adametz, Die Streptokokken der gelben Galt 873.

Physiologische Chemie. Eugène Gilson, Zellmembran der Pilze 874. — W. Schmitz-Dumont, Über den Nährstoffbedarf der jungen ein- und zweijährigen Kiefern 875. — Thomas B. Osborne, Die Proteide der Bohne 875.

Mineralogische und geologische Chemie. H. Graber, Diopsid und Apatit von Zöptau 876. — W. H. Hobbs, Vulkanit, ein Anorthoklas-Augitgestein von der chemischen Zusammensetzung der Dacite 876. — H. Traube, Beiträge zur Mineralogie Schlesiens 877. — S. Knüttel, Die vulkanischen Ereignisse während des Jahres 1893 nebst Nachtrag zu dem Berichte für 1892 879. — F. Becke, Olivinfels und Antigoritserpentin aus dem Stabachthal 880; Scheelit im Granit von Predazzo 881. — C. Sapper, Über die räumliche An-

ordnung der mexikanischen Vulkane 881. — F. Wahnschaffe, Über zwei neue Fundorte von Gletscherschrammen auf anstehendem Gestein im norddeutschen Glazialgebiete 881. — A. Bergeat, Zur Kenntnis der jungen Eruptivgesteine der Republik Guatemala 881.

Patente 883.

Namenregister.

Adametz, L. 873.	Düll, G. 864.	Knüttel, S. 879.	Sapper, C. 881.
Becke, F. 880. 881.	Egoroff, J. V. 868.	Koch, A. 869.	Sinclair, W. 864.
Bergeat, A. 881.	Gaud, F. 863.	Lintner, C. J. 864.	Tirelli, V. 871.
Bettencourt, A. 872.	Gilson, E. 874.	Lossen, W. 858.	Traube, H. 877.
Bishop, A. W. 864.	Graber, H. 876.	Novy, F. G. 873.	Trillat, A. 857.
Brochet, A. 857.	Hellin, D. 870.	Osborne, T. B. 875.	Wacker, L. 873.
Cambier, R. 857.	Heat, J. J. van 872.	Pellizzi, G. B. 871.	Wahnschaffe, F. 881.
Claisen, L. 864.	Hobbs, W. H. 876.	Pestana, C. 872.	Wright, J. H. 872.
Counciler, C. 864.	Hosaeus, H. 869.	Schmitz-Dumont, W.	
Dieudonné, A. 870.	Kempner, W. 871.	875.	

Alleinige Inseraten-Annahme
bei **Rudolf Mosse**
Annoncen-Expedition
für sämtliche Zeitungen
Deutschlands u. d. Auslandes.

Anzeigen.

Inserations-Gebühren
für die
60 mm breite Petitzeile
20 Pfennige.

Hamburg, Berlin, Breslau, Chemnitz, Cöln a. Rh., Dresden, Frankfurt a. M., Leipzig, Magdeburg, Mannheim, München, Nürnberg, Prag, Stuttgart, Wien, Zürich, London.

Verlag von **Leopold Voss** in **Hamburg**, Hohe Bleichen 34.

Die Philosophie des Metaphorischen.

In Grundlinien dargestellt

von

Alfred Biese.

1893. M 5.—, gebunden M 6.—.

Bekanntlich sieht das Kind das Leblose als lebendig an, es personifiziert alle Gegenstände und trägt seine Empfindungen in sie hinein. Ebenso die Völker auf ihrer Kindheitsstufe. Diese Personifizierung der ganzen Natur im grossen und kleinen ist für diese Stufe nicht eine bloße phantastische, poetische Ausdrucksweise, sondern ist zunächst die reale Ansicht von den wirklichen Dingen und Vorgängen. Wir nennen dergleichen Ausdrucksformen, wie z. B. der Sturm wütet, oder die Sonne lacht metaphorische, und wo wir sie namentlich in der Kunst gebrauchen, sind wir uns dessen bewusst, dass wir nur in Bildern oder eben metaphorisch reden. Kind aber und Naturvölker nehmen dergleichen auf einer gewissen niederen Bildungsstufe für Wirklichkeiten.

Diese Gedanken führt der Verfasser durch das ganze Buch hindurch aus. Er bespricht und belegt mit vielen Beispielen das Metaphorische in der kindlichen Phantasie, in der Sprache, im Mythos, in der Religion, in der Kunst, der Architektur, Plastik, Malerei, Musik, Poesie und endlich in der Philosophie.

Aus den Besprechungen:

... Möge das Buch mit seiner warmen und frischen Darstellung, seiner Fülle von anregenden Gedanken, seiner engen Verbindung von künstlerischem und philosophischem Interesse in weiteren Kreisen freundlich aufgenommen werden. *Deutsche Revue.*

Dr. Alfred Biese, Oberlehrer am Gymnasium zu Schleswig, hat schon manchen guten Aufsatz und manches gute Buch geschrieben, aber die Philosophie des Metaphorischen, die soeben erschienen ist, und die anzuzeigen mir zu hoher Freude gereicht, ist eine wirklich bedeutende Schrift, weil in ihr eine wichtige Frage mit aller Strenge und Folgerichtigkeit, aus Geist und Gemüt und in schwungvoller, den Leser förmlich mit fortreisender Sprache behandelt wird. . . . der Abschnitt, der von der Kunst handelt und in dem nachgewiesen wird, wie das Metaphorische alles Kuntschaffen durchdringt, ist besonders prächtig geschrieben, ist gleichsam der Hymnus eines begeisterten Kunstfreundes. . . . Biese ist ein hochfliegender und dabei doch besonnener Idealist, sein Herz glüht für alles Erhabene, seine Anschauung ist edel, und geisselt er auch bisweilen mit vernichtendem Spott, dann ist der Spott am Platz, . . . Hier liegt ein gediegenes Buch vor; ich kann nur raten, man kaufe es fleissig und lese es fleissig.

Neue Preuss. (Kreuz-) Ztg.

Ein neues Buch, ein geistvolles Buch, ein anregendes Buch! Sein Titel, der in der Sondersprache der Philosophenkaste abgefasst ist, braucht weitere Kreise gebildeter Denkfrende nicht abzuschrecken. Es ist im ganzen nicht nur allgemein verständlich, sondern auch frisch, klar und überzeugend geschrieben, und es enthält im einzelnen eine Fülle fruchtbarer und neuer Gedanken. . . . *Dresd. Anz.*

Organische Chemie.

A. Trillat, *Antiseptische Eigenschaften der Dämpfe des Formaldehyds* (vergl. S. 169). Schon 1891 hat Vf. die antiseptischen Eigenschaften des Formaldehyds im festen, flüssigen oder gasförmigen Zustande festgestellt. Er hat seitdem die Fähigkeit der mit Formaldehyddämpfen geschwängerten Luft, Speichelbacillen, Fäulnisbacillen, Bacillus Anthracis, den Bacillus EBERTH u. a. m. zu töten, genauer untersucht. Ebenso hat Vf. gezeigt, daß die Nachbarschaft eines mit einer schwachen Formallag. getränkten Leinwandlappens im stande ist, die Fäulnis von Fleisch zu hemmen. Das sonst so einfache Verf. litt bisher an der Schwierigkeit der leichten Darst. von Formaldehyd. Vf. hat daher einen Apparat konstruiert, der, wie er ohne nähere Beschreibung desselben sagt, die Form eines Pulverisators oder einer Art Lampe hat und pro Tag 5 kg Methylalkohol in Formaldehyd umwandelt, wobei die Ausbeute 25% von dem angewandten A. ist.

Um den Erfolg seines Mittels zu zeigen, berichtet Vf. folgenden Versuch. In einem Krankenzimmer von einem Kubikinhalte von 45 cbm war der Apparat zur Erzeugung des Formaldehyds 4 Stdn. in Thätigkeit. Nach dieser Zeit wurde sterilisierte Bouillon in dem Zimmer mit abgeschabten Trümmern der Decke, des Fußbodens und der Oberfläche von Gegenständen in dem Zimmer infiziert. In andere Bouillon wurden kleine Papierstücke, Zeug- u. Holzstücke gebracht, die mit Bouillon durchfeuchtet waren, reich an Milzbrandkolonien oder bestrichen mit tuberkulösem Auswurf. Alle diese Proben blieben noch nach 14 Tagen klar, einige zeigten eine schwache Trübung nach 25-tägiger Beobachtung. Eine üble Wirkung dieses Desinfektionsmittels auf Metalle war nicht wahrnehmbar, indes werden mit Rosanilin-derivaten gefärbte Stoffe schwach violett und solche mit gewissen Azofarbstoffen etwas gelblich. Der Geruch verschwindet aus dem Zimmer leicht bei starker Durchlüftung, oder wenn man ein Gefäß mit Ammoniak hineinstellt. (C. r. 119. 563 bis 565. [1/10.*])

SACHSSE.

R. Cambier und A. Brochet, *Darstellung von gasförmigem Formaldehyd zur Desinfektion*. Die vorstehende Mitteilung von TRILLAT veranlassen Vff. ihrerseits zu den folgenden Mitteilungen. Vff. suchten, den Formaldehyd nach zwei Methoden darzustellen: 1. Depolymerisation von Trioxymethylen durch Wärme. 2. Darstellung durch unvollkommene Verbrennung von Methylalkohol. Das Trioxymethylen bereitet man sehr leicht, wenn man zu der 40% iger Aldehydlösung des Handels ungefähr $\frac{1}{4}$ Schwefelsäure setzt. Die Polymerisation vollzieht sich bis zum nächsten Tag, und einfache Waschungen mit ammoniakal., dann mit reinem W. liefern das Trioxymethylen absolut rein. Bringt man etwas Trioxymethylen in eine Glasröhre über Quecksilber und erhitzt dann etwas, so zersetzt sich die Verb. und giebt gasförmigen Formaldehyd. Hört man mit Erhitzen auf, so bemerkt man, sobald die Röhre kalt ist, daß ein weißer Körper sich an den Wandungen absetzt, und das Quecksilber steigt wieder so hoch, wie es vorher gestanden. Die Repolymerisierung ist vollständig. Wiederholt man diesen Vers. unter Luftzutritt, so tritt diese Repolymerisierung um so langsamer ein, je größer der Luftzutritt ist, und bei einem sehr großen Überschuß von Luft, wie er bei der praktischen Anwendung dieses

Verfahrens zur Desinfektion vorhanden sein würde, ist die Repolymerisierung überhaupt zu vernachlässigen. Das Verf. scheitert aber aus anderen Gründen.

Wirft man nämlich Trioxymethylen auf eine auf 200° erhitze Platte, so sieht man, wie es sich verflüchtigt, und man bemerkt den Geruch nach Formaldehyd. Aber die Dämpfe, die sich schlecht mit der Atmosphäre mischen, bleiben sehr konzentriert u. verwandeln sich rückwärts in Trioxymethylen, das man in Gestalt eines weißen Nebels in geringer Entfernung über der Platte erscheinen sieht. Man müßte also einen Apparat anwenden, der eine rasche Mischung der Aldehyddämpfe erlaubte, und damit würde die Einfachheit des Verf. zum großen Teil verschwinden.

Aus diesem Grunde haben die Vf. auf die unvollkommene Verbrennung zurückgegriffen. Sie haben einen Brenner konstruiert, in dem Methylalkohol unvollkommen verbrannt wird, wobei der Zutritt von atmosphärischer Luft nach Bedarf reguliert werden kann, und der vollkommen gefahrlos arbeitet. Je nach der Größe des zu desinfizierenden Raumes muß man den Brenner und den mit Methylalkohol gefüllten Behälter, aus dem er gespeist wird, verschieden groß wählen. (C. r. 119. 607—9. [8/10.*].) SACHSSE.

W. Lossen, Über amidartige Derivate des Hydroxylamins (s. 89. II. 253). 18. *Über das Auftreten polymorpher Modifikationen bei Hydroxylaminderivaten.* Unter den zahlreichen amidartigen Derivaten des Hydroxylamins treten manche Klassen beinahe stets in polymorphen Modifikationen auf, andere Klassen dagegen nicht. In welchen Klassen das eine oder das andere der Fall ist, zeigen die Mitteilungen des Verfassers.

Die Unters. ist in 10 Kapitel eingeteilt, von welchen die ersten neun folgende Verb. umfassen: Kap. I. Monohydroxamsäuren; — Kap. II. Äther der Monohydroxamsäuren; — Kap. III. Alkylhydroxamsäuren; — Kap. IV. Alkylhydroxamsäureäther; — Kap. V. Dihydroxamsäuren; — Kap. VI. Äther der Dihydroxamsäuren; — Kap. VII. Acylierte Hydroxamsäureäther; — Kap. VIII. Triacylierte Hydroxylamine; — Kap. IX. Amidoximäther. Das X. Kapitel enthält die Zusammenfassung der Ergebnisse der Unters. und ist wieder gegliedert in:

1. Vorkommen oder Fehlen polymorpher Modifikationen in den einzelnen Klassen von Hydroxylaminderivaten. Der Nachweis polymorpher Modifikationen beschränkt sich auf einzelne Klassen der Derivate der Hydroxamsäuren, und zwar kann man Polymorphie als eine allgemeine Eigenschaft der *Alkylhydroxamsäuren* (Kap. III), der *Dihydroxamsäureäther* (Kap. VI) u. der *triacylierten Hydroxylamine* (Kap. VIII) annehmen.

Hinsichtlich der übrigen sechs Kapitel ist Polymorphismus noch nicht beobachtet, und ist das Bestehen desselben für einzelne Gruppen sehr unwahrscheinlich. Zu letzteren gehören die *Hydroxamsäuren* (Kap. I), die *Äther der Hydroxamsäuren* (Kap. II) und die *Dihydroxamsäuren* (Kap. V). Die letzteren können auf verschiedenen Wegen dargestellt werden und treten trotzdem nie in verschiedenen Modifikationen auf. Bei der Darst. aus den verschiedenen Modifikationen einer polymorphen Verb. wurden sie stets mit den nämlichen Eigenschaften erhalten. Es wurde z. B. dieselbe Benzhydroxamsäure erhalten aus: α - u. β -Äthylbenzhydroxamsäure und α -, β - und γ -Tribenzhydroxylamin. Diesen drei Gruppen (Kap. I, II, V) schlossen sich allem Anschein nach die vom Vf. und seinen Schülern noch nicht näher untersuchten *Amidoxime* u. *Amidoximäther* (Kap. IX) an. So sind z. B. der Äthyl- und Methyläther des Benzenylamidoxims nicht nur auf verschiedenen Wegen, sondern auch aus α - u. β -Äthylbenzhydroxamsäure stets mit den nämlichen Eigenschaften erhalten worden. Auch die *acylierten Hydroxamsäureäther* (Kap. VII), von welchen es aber nur eine einzige Bildungsweise giebt, sind nicht in mehreren Modifikationen beobachtet worden. Die *Alkylhydroxamsäureäther* (Kap. IV) endlich zeigten

ebenfalls nicht verschiedene Modifikationen, sind jedoch Fll., aus welchen nicht viel zu schließen ist.

2. Anzahl der polymorphen Modifikationen. In drei Modifikationen existieren Tribenzhydroxylamin und Benzanisbenzhydroxylamin, ferner wahrscheinlich dibenzhydroxamsaures Propyl und p-tolbenzhydroxamsaures Äthyl, ferner nicht unwahrscheinlich die Dihydroxamsäureäther.

3. Zusammenhang zwischen den Modifikationen verschiedener polymorpher Verbindungen. Die Präfixe α u. β dienten zunächst zur Unterscheidung zweier Modifikationen, und wurde mit α -Modifikation meistens die zuerst erhaltene bezeichnet. Vf. glaubt hierbei, daß trotz einiger Unregelmäßigkeiten die von ihm und seinen Schülern mit dem nämlichen Präfixe benannten Alkylhydroxamsäuren u. Dihydroxamsäuren auch zu einander gehören. Aus einer Tabelle, welche die α - und β -Modifikationen der Dihydroxamsäureäther nebst ihrer Bildungsweise und die durch Spaltung aus ihnen erhaltenen Modifikationen der Alkylhydroxamsäuren enthält, ergibt sich folgendes:

a. Alle α -Dihydroxamsäureäther sind aus den Silbersalzen der Dihydroxamsäuren erhalten. — b. Alle β -Dihydroxamsäureäther sind aus Alkylhydroxamsäuren erhalten. — c. Alle β -Dihydroxamsäureäther geben bei der Spaltung β -Alkylhydroxamsäuren. — d. Diejenigen α -Dihydroxamsäureäther, welche durch Acylierung von Alkylhydroxamsäuren entstehen, werden aus α -Alkylhydroxamsäuren erhalten. — e. β -Alkylhydroxamsäuren geben bei der Acylierung stets β -Dihydroxamsäureäther.

Ein Teil dieser Sätze ist nicht umkehrbar, u. ergibt sich als Ergänzung noch folgendes: a. Aus den Silbersalzen können neben den α -Modifikationen der Dihydroxamsäureäther auch die β -Modifikationen entstehen, u. zwar bilden sie sich in untergeordneter Menge. — b. Auch α -Dihydroxamsäureäther können aus Alkylhydroxamsäuren entstehen. — c. β -Alkylhydroxamsäuren entstehen auch aus α -Dihydroxamsäureäthern.

Aus den Silbersalzen werden vorzugweise die α -Modifikationen, aus den Alkylhydroxamsäuren vorzugweise die β -Modifikationen der Dihydroxamsäureäther erhalten.

Gewisse Unregelmäßigkeiten im Verhalten einander entsprechender Verbindungen bleiben einstweilen unerklärt. Daß z. B. in manchen Fällen β -Modifikationen entstehen, wo man α -Modifikationen erwarten konnte, spricht für eine größere Stabilität der ersteren.

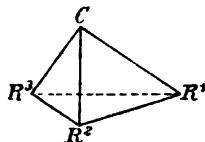
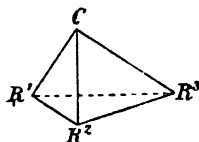
Die krystallographische Unters. führte zwar nicht zur Auffindung allgemein gültiger Beziehungen zwischen Krystallform und chemischer Zusammensetzung, jedoch mehrfach zu solchen Beziehungen zwischen einzelnen kleinen Gruppen von Verbb., welche auch chemisch zusammengehören. So sind z. B. anishydroxamsaures Äthyl und anishydroxamsaures Benzyl beide monoklin.

4. Theoretisches. a. *Strukturformeln der Hydroxamsäurederivate im allgemeinen.* Unter Berücksichtigung des Gesamtverhaltens dieser Verbb., namentlich ihrer einfachen genetischen Beziehungen zu solchen Körpern, welche zu den asymmetrischen Oximen gehören, erklären diese sich am einfachsten durch Ableitung von einer Muttersubstanz der Formel $C_xH_y.C(NO_2).OH$.

b. *Versuche, die Natur der polymorphen Modifikationen der nämlichen Verb. zu erklären.* Die Hypothese von HANTZSCH und WERNER (92. I. 381) läßt nur zwei stereoisomere asymmetrische Oxime voraussehen u. kann demnach wohl auf Alkylhydroxamsäuren, nicht aber auf Hydroxamsäurederivate angewandt werden, welche in mehr als zwei Modifikationen auftreten.

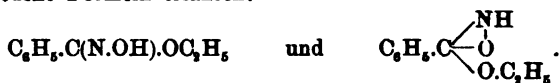
Ein anderer Erklärungsversuch durch stereochemische Hypothesen wäre nach Vf. folgender: Da in allen betr. Verbb. mit Polymorphismus ein Kohlenstoffatom vor-

kommt, welches mit drei von einander verschiedenen Radikalen (R_1, R_2, R_3) direkt verbunden ist, so können zwei stereochemisch verschiedene Verbb. zwei Tetraëdern entsprechen, welche sich zu einander wie Bild und Spiegebild verhalten.

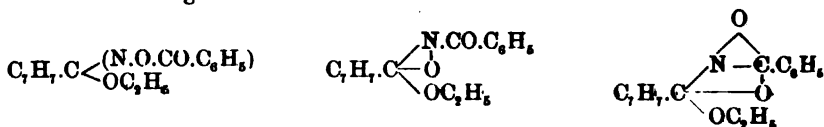


Diese Erklärung scheint jedoch auf die Hydroxamsäurederivate nicht anwendbar zu sein, da die Verschiedenheit der in zwei Modifikationen auftretenden nicht derjenigen enantiomorpher Gestalten entspricht, u. weil manche Hydroxamsäurederivate in drei Modifikationen auftreten. Letzteres ließe sich unter der Annahme erklären, daß die oben erwähnten vier Schwerpunkte nicht in den Ecken eines Tetraëders, sondern aus irgend einem Grunde in derselben Ebene liegen. Es sind dann für die vier Ecken drei verschiedene Lagen denkbar, je nachdem R_1 oder R_2 oder R_3 mit C durch die Diagonale des Vierecks verbunden ist.

Hinsichtlich der Versuche, die verschiedenen Modifikationen als strukturverschiedene Verbb. zu deuten, hält es Vf. nicht für ausgeschlossen, daß die beiden Modifikationen der Äthylbenzhydroxamsäure eine genügende Deutung durch folgende strukturverschiedene Formeln erfahren:



Für die drei Modifikationen des p-tolbenzhydroxamsäuren Äthyls wären folgende Strukturformeln möglich:

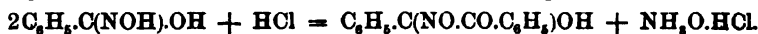


In ähnlicher Weise kann man die drei Modifikationen triacyllierter Hydroxylamine deuten, und ist Vf. der Meinung, daß es doch nicht ganz aussichtslos ist, die Verschiedenheit der einzelnen Modifikationen der Hydroxamsäurederivate auf Strukturverschiedenheit zurückzuführen.

Kapitel I. Monohydroxamsäuren. Fünf Bildungsweisen: a. Einwirkung eines Säurechlorids auf Hydroxylamin. — b. Einw. eines Esters auf Hydroxylamin. — c. Einw. eines Säureanhydrids auf Hydroxylamin. — d. Einw. eines Amids auf Hydroxylamin. — e. Zers. einer Alkylhydroxamsäure durch trockene Salzsäure, z. B.:



1. *Benzhydroxamsäure*, $C_6H_5.C(NOH).OH$ (F. 125°, ll. in A.), giebt das saure Ammoniumsalz $C_6H_5NO_2.NH_4 + C_2H_5NO_2$ (F. 146°, dünne, rechteckige Blättchen, resp. flache Prismen aus warmem W.), wird durch trockene Salzsäure allmählich in Dibenzhydroxamsäure und salzsaures Hydroxylamin zerlegt:



2. *m-Tolhydroxamsäure*, $m-CH_3.C_6H_4.C(NOH).OH$ (GRIEBSCH) (F. 119–120°, glänzende, rhombische Krystalle aus A.). — 3. *p-Tolhydroxamsäure*, $p-CH_3.C_6H_4.C(NOH).OH$ (KLABUND) (F. 148° unter starkem Schäumen; erweicht bei 145°; farblose, perlmutterglänzende, rhombische Blättchen aus Alkohol; l. in W., ll. in A.). —

4. *Isophthalhydroxamsäure*, $C_6H_4[CO(NOH)OH]$,^{1,3} (RAHNENFÜHRER) (F. 192° unter Zers., kleine Warzen aus mikroskopischen Nadeln oder spitzen Rauten aus h. W.). — 5. *Terephthalhydroxamsäure*, $C_6H_4[CO(NOH)OH]$,^{1,4} (RAHNENFÜHRER) (F. 232° unter Zers.; mikroskopische Prismen, oft kreuz- oder sternförmig aus h. W.), giebt das *Natriumsalz* $C_6H_4N_2O_4Na_2 + 2H_2O$ (fein krystallinisch, weiß), das *saurer Kalksalz* $C_6H_4N_2O_4K$ (gelb, mikr., rektanguläre Blättchen).

Kapitel II. Äther der Monohydroxamsäuren. Drei Darstellungswesen: a. Einw. von Jodalkyl auf hydroxamsaures Alkali. — b. Einw. von Säurechlorid auf Alkylloxylamin; — c. Zerlegung eines Alkylhydroxamsäureäthers, z. B.:



1. *Benzhydroxamsaures Äthyl*, $C_6H_5.C(NOC_2H_5).OH$ (WALDSTEIN, NEUMANN), giebt die *Kaliumverbindung*, $C_6H_5.C(NOC_2H_5).OK$ (tafelförmig); die *Natriumverbindung*, $C_6H_5NO_2Na$; die *Bariumverbindung*, $(C_6H_5NO_2)_2Ba$ (farblose Krystalle, l. in W., A.), die *Magnesiumverbindung*, $(C_6H_5NO_2)_2Mg$ (glänzende, wasserhelle Tafeln aus W.), die *Kupferverbindung*, $(C_6H_5NO_2)_2Cu$ (blaugrüner Nd.). — 2. *Benzhydroxamsaures Methyl*, $C_6H_5.C(NOCH_3).OH$ (JACOBSON) (F. 62°, farbl. oder hellröthliche, rhombische Tafeln). — 3. *p-Tolhydroxamsaures Äthyl*, $p-CH_3.C_6H_4.C(NOC_2H_5).OH$ (KLABUND) (F. 101°, strahlig gruppierte Platten; farblose, rhombische Tafeln, Säulen, Prismen; ll. in A.; l. in Ä., Bzl.; wl. in PAe.). — 4. *Amishydroxamsaures Äthyl*, $CH_3O.C_6H_4.C(NOC_2H_5).OH$ (ÜCKER, früher PIEPER) (F. 84°, resp. 83°, farbl., monokline Tafeln). — 5. *Amishydroxamsaures Benzyl*, $CH_3O.C_6H_4.C(NOC_2H_5).OH$ (ÜCKER) (F. 113°, monokline Krystalle, l. in A.).

Kapitel III. Alkylhydroxamsäuren. Zwei Darstellungswesen: a. Spaltung der Dihydroxamsäureäther mittels Kalilauge oder alkoh. Ammoniak, z. B.:



b. Einw. eines Imidoäthers auf Hydroxylamin.

1. α - und β -*Äthylbenzhydroxamsäure*, $C_6H_5.C(NOH).OC_2H_5$ (89. II. 253; WERNER, 92. I. 381; KLABUND, STÖRMER) (F. 54°, resp. 38–40°). — 2. α - und β -*Methylbenzhydroxamsäure*, $C_6H_5.C(NOH).OCH_3$; a. α -*Verbindung* (Verfasser und ZANNI) (F. 64–65°, wahrscheinlich rhombisch. — b. β -*Verbindung* (GRIEBSCHE, WISKIRCHEN) (F. 101°, glas- bis diamantglänzende, reguläre, pentagonal-hemiëdrische Krystalle; l. in Ä.; zl. in sd. W.). — 3. α - und β -*Propylbenzhydroxamsäure*, $C_6H_5.C(NOH).OC_3H_7$ (GRIEBSCHE, WISKIRCHEN), und zwar: a. α -*Verbindung* (F. 33,5°, wasserhelle, glasglänzende, monokline Prismen aus bei 45° sd. PAe.). — b. β -*Verbindung* (F. 47,5–48°, farblose, trikline Säulen, resp. Nadeln). — 4. *Äthyl-m-tolhydroxamsäure*, $m-CH_3.C_6H_4.C(NOH).OC_2H_5$ (GRIEBSCHE), dickflüssiges Öl. — 5. α - und β -*Äthyl-p-tolhydroxamsäure*, $p-CH_3.C_6H_4.C(NOH).OC_2H_5$ (KLABUND); a. α -*Verb.* (F. 34°, büschelförmige Krystallaggregate aus PAe.). — b. β -*Verbindung* (F. 103°, trikline, farblose Tafeln oder Säulen aus PAe.-Ä.). — 6. α - u. β -*Äthylanishydroxamsäure*, $CH_3O.C_6H_4.C(NOH).OC_2H_5$ (ÜCKER); a. α -*Verbindung* (F. 49°, dünne, wohl monokline Blättchen, sl. in Ä., A.). — b. β -*Verbindung* (F. 97°, monokline Nadeln; weniger in A. und Ä. l., als die α -Verb.). — 7. *Methylanishydroxamsäure*, $CH_3O.C_6H_4.C(NOH).OCH_3$ (ÜCKER) (F. 113,5°, Krystalle aus Äther-Petroleumäther; zers. sich freiwillig).

Kapitel IV. Alkylhydroxamsäureäther. Drei Darstellungswesen: a. Alkylierung von Hydroxamsäureäthern. — b. Alkylierung von Alkylhydroxamsäuren. — c. Einw. von Alkylloximchloriden auf Alkoholate.

1. *Äthylbenzhydroxamsaures Methyl* (89. II. 253), $C_6H_5.C(N.OCH_3).OC_2H_5$ (JACOBSON) (F. 151°; früher gefunden F. 149°). — 2. *Methylbenzhydroxamsaures Methyl*, $C_6H_5.C(NOCH_3).OCH_3$ (JACOBSON) (K. 165–170° im Vakuum; K. 216 bis

217°; farblose, stark lichtbrechende Fl.). — 3. *Äthyl-p-tolhydroxamsaures Methyl*, $C_6H_5.C(NOCH_3).OC_2H_5$ (KLABUND). — 4. *Äthyl-p-tolhydroxamsaures Äthyl*, $C_6H_5.C(NOCH_3).OC_2H_5$ (KLABUND) (K. 150–155° im Vakuum; stark lichtbrechende, aromatisch riechende Fl.; leicht beweglich). — 5. *Methylanishydroxamsaures Äthyl*, $C_6H_5.O.C(NOCH_3).OCH_3$ (ÜCKER), schwach aromatisch riechendes Öl. — 6. *Äthylanishydroxamsaures Benzyl*, $C_6H_5.O.C(NOCH_3).OC_2H_5$ (ÜCKER).

Kapitel V. Dihydroxamsäuren. Vier Darstellungsmethoden: a. Durch Einw. von Säurechloriden auf Hydroxylamin oder auf Monohydroxamsäuren. — b. Durch Einw. von Hydroxylamin auf Benzoësäureanhydrid. — c. Durch Zers. von Dihydroxamsäureäthern mit trockener Salzsäure, z. B.:



d. Durch Ersatz eines Acyls durch Wasserstoff in triacylierten Hydroxylaminen.

1. *Dibenzhydroxamsäure* (STÖRMER) (F. 159°; nach STRINER 153°, nach WERNER F. 161°). — 2. *Di-m-tolhydroxamsäure*, $C_6H_5.C(NO.CO.C_6H_4)OH$ (GRIEBSCH) (F. 95,5°, farblose, monokline Tafeln aus warmem Äther). — 3. *Di-p-tolhydroxamsäure*, $C_6H_5.C(N.O.CO.C_6H_4)OH$ (KLABUND) (F. 167°, monokline Krystalle aus A.; l. in warmem Bzl., Chlf., A.). — 4. *Benz-p-tolhydroxamsäure*, $C_6H_5.C(N.O.CO.C_6H_4)OH$ (KLABUND) (F. 155°, monokline Säulen, selten Tafeln; l. in warmem Ä., warmem Bzl., A., Chlf.). — 5. *p-Tolbenzhydroxamsäure*, $C_6H_5.C(NO.CO.C_6H_4)OH$ (KLABUND) (F. 150° aus A.). — 6. *Isophtalbenzhydroxamsäure*, $m-C_6H_4[C(NO.CO.C_6H_5)OH]_2$ (RAHNENFÜHRER) (F. 162°, weiße Nadelchen aus A.; ll. in A.; wl. in Bzl.); die wss. Lsg. des Kadmiumsalzes zersetzt sich beim längeren Stehen unter Bildung von m-Phenylharnstoff. — 7. *Terephthalbenzhydroxamsäure*, $p-C_6H_4[C(NO.CO.C_6H_5)OH]_2$ (RAHNENFÜHRER) (F. 198°, atlasglänzende Blättchen aus sd. A.); das K-Salz scheidet beim Erhitzen der wss. Lsg. p-Phenylharnstoff aus.

Kapitel VI. Äther der Dihydroxamsäuren. Zwei Darstellungsmethoden: a. Einw. von Alkyljodid auf dihydroxamsaures Silber. — b. Einw. von Säurechlorid auf Alkylhydroxamsäure in alkal. Lsg.

1. *α- und β-dibenzhydroxamsaures Äthyl* (JACOBSON). — 2. *α- und β-dibenzhydroxamsaures Methyl*, $C_6H_5.C(NO.CO.C_6H_5)OCH_3$; a. *α-Verbindung* (WISKIRCHEN) (F. 53–54°, rhombische Nadeln oder Prismen aus Ä. und PAe. durch starkes Abkühlen). — b. *β-Verbindung* (GRIEBSCH, WISKIRCHEN) (F. 55,3°, trikline, farblose Krystalle aus Ä.-PAe.). — 3. *α-, β- und γ-dibenzhydroxamsaures Propyl*, $C_6H_5.C(NO.CO.C_6H_5)OC_3H_7$ (GRIEBSCH, WISKIRCHEN). — a. *α-Verbindung* (F. 32°, wasserhelle, rhombische Prismen, resp. Nadeln aus PAe.). — b. *β-Verbindung* (F. 50,3°, glasglänzende, trikline, farblose Krystalle). — c. *γ-Verbindung* (?) (F. 24°, resp. 20,5°, Prismen). — 4. *Di-m-tolhydroxamsaures Äthyl*, $C_6H_5.C(NO.CO.C_6H_4)OC_2H_5$ (GRIEBSCH) (ölige Fl.). — 5. *α- u. β-di-p-tolhydroxamsaures Äthyl*, $C_6H_5.C(N.O.CO.C_6H_4)OC_2H_5$ (KLABUND). — a. *α-Verbindung* (F. 78°, trikline Krystalle aus Ä.). — b. *β-Verbindung* (F. 54°, dünne, sechseckige Tafeln aus PAe., wahrscheinlich monoklin). — 6. *α- und β-benz-p-tolhydroxamsaures Äthyl*, $C_6H_5.C(NO.CO.C_6H_4)OC_2H_5$ (KLABUND). — a. *α-Verbindung* (F. 114,5°, trikline Krystalle aus Ä.). — b. *β-Verbindung* (F. 70°, dicke Tafeln aus Ä.-PAe.). — 7. *α- und β-benz-p-tolhydroxamsaures Methyl*, $C_6H_5.C(NO.CO.C_6H_4)OCH_3$ (KLABUND). — a. *α-Verbindung* (F. 108,5°, trikline Krystalle aus einem Gemisch von viel Ä. und wenig PAe.). — b. *β-Verbindung* (F. 65°, trikline Krystalle aus Ä.-PAe.). — 8. *α-, β- und γ-tolbenzhydroxamsaures Äthyl*, $C_6H_5.C(NO.CO.C_6H_4)OC_2H_5$ (KLABUND). — a. *α-Verbindung* (F. 62°, monokline Krystalle aus Ä.-PAe.). — b. *β-Verbindung* (F. 51,5–52°, monokline Tafeln aus einem Gemisch von Ä. und viel PAe.). — c. *γ-Verbindung* (F. 56°, Nadelaterne aus Ä.-PAe.). — 9. *α- und β-dianishydroxamsaures Äthyl*, $C_6H_5.O.C(NO.CO.C_6H_4)OC_2H_5$ (ÜCKER). — a. *α-Verbindung* (F. 94°, klare, rhombische Prismen aus warmem A.; wl. in Ä.,

k. A.; ll. in h. A.). — b. β -Verbindung (F. 77°, trikline Krystalle aus Ä.-PAe.). — 10. α - und β -dianishydroxamsaures Methyl, $C_6H_7O.C(N.O.CO.C_6H_5O).OCH_3$ (ÜCKER). a. α -Verbindung (F. 50—51°, dünne Blättchen aus A.; wahrscheinlich rhombisch). — b. β -Verbindung (F. 91°, kleine, verfilzte Nadeln aus Ä.). — 11. α - und β -anisbenzhydroxamsaures Äthyl, $C_6H_7O.C(N.O.CO.C_6H_5).OC_2H_5$ (ÜCKER). — a. α -Verbindung (F. 79°, trikline Krystalle; EISELER u. PIEPER). — b. β -Verbindung (F. 51°, monokline Tafeln aus Ä.-PAe.; sll. in A., Ä.). — 12. α - und β -anisbenzhydroxamsaures Methyl, $C_6H_7O.C(N.O.CO.C_6H_5)OCH_3$ (ÜCKER). — a. α -Verbindung (F. 96°, monokline Blättchen oder Tafeln). — b. β -Verbindung (F. 89°, Nadeln, in w. PAe. leichter l., als die α -Verb.).

Kapitel VII. Acylierte Hydroxamsäureäther. Erhalten durch Einw. von Acylchlorid auf eine Metallverb. eines Hydroxamsäureäthers, z. B.:



1. Benzäthylacethydroxylamin, $C_6H_5.C(N.O.C_6H_5)O.CO.CH_3$ (NEUMANN) (F. 55°, Prismen aus Ä. mittels PAe.). — 2. Benzäthylcarbäthoxyhydroxylamin, $C_6H_5.C(N.O.C_6H_5)O.CO.OC_6H_5$ (NEUMANN) (F. 40°, Tafeln, ll. in A., Ä., Benzol, PAe.). — 3. Benzäthylsuccinhydroxylamin, $[C_6H_5.C(N.O.C_6H_5)O.CO]_2.C_2H_4$ (NEUMANN) (F. 60°, schöne Tafeln aus Ä. mittels PAe.). — 4. Benzäthylphtalhydroxylamin, $[C_6H_5.C(N.O.C_6H_5)O.CO]_2.C_6H_4$ (F. 54°, Prismen aus Ä. mittels PAe.). — 5. Benzäthyl-p-tolhydroxylamin, $C_6H_5.C(N.O.C_6H_5)O.CO.C_6H_4$ (KLABUND), ölige Fl. — 6. p-Toläthylbenzhydroxylamin, $C_6H_7.C(N.O.C_6H_5)O.CO.C_6H_5$ (KLABUND), zähflüssiges Öl. — 7. p-Toläthyltolhydroxylamin, $C_6H_7.C(N.O.C_6H_5)O.CO.C_6H_4$ (KLABUND) (F. 70,5°, rhombische Krystalle, ll. in Ä., wl. in PAe.).

Kapitel VIII. Triacylierte Hydroxylamine. 1. α -, β - und γ -Tribenzhydroxylamin, $C_6H_5.C(N.O.CO.C_6H_5)O.CO.C_6H_5$ (STÖRMER). — a. α -Verbindung (F. 100°). — b. β -Verbindung (F. 141°, resp. 142°) (STEINER). — c. γ -Verbindung (F. 112°, monokline, klare Krystalle). — 2. α - und β -Dibenz-p-tolhydroxylamin, $C_6H_5.C(N.O.CO.C_6H_5)O.CO.C_6H_4$ (KLABUND). — a. α -Verbindung (F. 131,5°, monokline Nadeln oder Prismen aus A. und Ä.). — b. β -Verbindung (F. 104° ? , Nadeln oder Prismen).

Kapitel IX. Äther der Amidoxime. Man gelangt zu denselben sowohl von den Amidoximen, als von den Hydroxamsäuren und Alkylhydroxamsäuren aus (89. II. 253). 1. Benzenylamidoximäthyläther, $C_6H_5.C(N.OCH_3).NH_2$ (JACOBSON) (monokline, farblose Krystalle; identisch mit dem von TIEMANN und KRÜGER beschriebenen Körper). — 2. Benzenylamidoximpropyläther, $C_6H_5.C(N.O.C_3H_7).NH_2$ (WISKIRCHEN) (F. 27°, farblose, monokline, tafelförmige Krystalle aus Ä. mittels PAe.). — 3. p-Tolnylamidoximäthyläther, $C_6H_7.C(N.O.C_6H_5).NH_2$ (KLABUND) (F. 61,5°; nach SCHUBART F. 64°, monokline Krystalle aus Ä.-PAe.). — 4. p-Tolnylamidoximäthyläther, $C_6H_7.C(N.OCH_3).NH_2$ (KLABUND) (F. 85° in Übereinstimmung mit SCHUBART; monokline, gelblichweiße Nadeln aus Ä.-PAe., resp. Prismen aus A. mittels W.). — 5. Anisnylamidoximäthyläther, $C_6H_7O.C(N.O.C_6H_5).NH_2$ (ÜCKER) (F. 51° in Übereinstimmung mit MILLER [89. II. 1048], monokline Krystalle aus Ä.-PAe.). (LIEBIG's Ann. 281. 169—305. 12/9. [2/7.] Königsberg. Chem. Univ.-Lab.)

WACHTER.

Fernand Gaud, Zersetzung der Glucose durch Alkalien. Bei der Einw. alkal. Kupferoxydlösung auf Glucose wird ein Teil derselben oxydiert und in Tartronsäure, Ameisensäure und Oxalsäure umgewandelt. Ein anderer Teil Glucose wird dagegen von dem freien Alkali angegriffen und in eine Reihe von Prodd. umgewandelt, die Vf. genauer untersucht hat. Zunächst erfolgt durch Einw. des Alkalis auf die Glucose, Bildung von Glucinsäure durch einfache Entwässerung. Diese Säure ist aber

nicht beständig, sondern sie spaltet sich in Brenzkatechin u. Gluconsäure nach dem Schema:



Die Gluconsäure spaltet sich auch und giebt Milchsäure und Glycerinsäure:



Die Glycerinsäure wandelt sich bei Gegenwart der Base in Milchsäure u. Oxalsäure um. Milchsäure und Brenzkatechin ätherifizieren sich gegenseitig, u. daraus entstehen die beiden isomeren Äther der Hydrokaffeesäure $C_9H_{10}O_4$. Der eine derselben ist sauer u. hat die Konstitution $C_6H_4(OH).O.CH < \begin{smallmatrix} CH_2 \\ CO_2H \end{smallmatrix}$, der andere hat Alkoholfunktion $C_6H_4(OH).CO_2.CHOH.CH_2$. Die meisten dieser Prodd. entstehen nur vorübergehend. Man muß in Gegenwart von Metalloxyden arbeiten, welche die betreffende Substanz, die man gerade isolieren will, fällen und so der Rk. entziehen.

Um diese Ndd. unter für die Beobachtung günstigen Umständen zu erhalten, muß man das Kupferoxydul in Leg. halten. Man erreicht dies leicht, wenn man etwas Ammoniak zusetzt. Bleihydrat fällt die Glucinsäure und Gluconsäure. Kadmiumhydrat, das von Glucose in alkal. Leg. erhalten wird, giebt Kadmiumgluconat. Zinnchlorür scheidet die Milchsäure ab, Wismuthydrat macht Glycerinsäure beständig, womit es ein neutrales Glycerat giebt. (C. r. Soc. de Biologie 119. 604—6. [8/10.].)

SACHSSE.

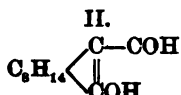
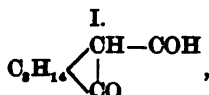
C. J. Lintner und G. Düll, *Ein zweites bei der Einwirkung von Diastase auf Stärke entstehendes Achroodextrin*. Das neue Dextrin, das bisher übersehen worden war, weil es den anderen Prodd. gegenüber nur in sehr geringer Menge vorhanden ist, hat die Formel $(C_{12}H_{20}O_{10})_2 + H_2O$. Das Drehungsvermögen $[\alpha]_D = 183^\circ$ und ein Reduktionsvermögen $R = 26,5—26,8$. Anzeichen auf das Vorhandensein eines dritten Achroodextrins, $(C_{12}H_{20}O_{10})_2.H_2O$, waren nicht vorhanden. Das neue Achroodextrin II. der Vf. zeigt die gleiche Zus., wie das von BROWN und MORRIS beschriebene typische Maltodextrin, allein die Angaben über Drehung und Reduktionsvermögen dieses Körpers ($[\alpha]_D = 171^\circ$, $R = 31,7$ auf Maltose berechnet) lassen keinen Zweifel darüber bestehen, daß dasselbe nicht rein war, sondern sowohl Achroodextrin I. als Isomaltose enthielt. (Z. ges. Brauw. 17. 339—40. 12/10. München. Gärungchem. Lab. d. kgl. techn. Hochsch.)

SACHSSE.

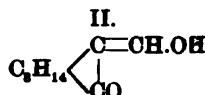
C. Counciler, *Xylose und Phloroglucin* (vgl. S. 221). Vf. suchte auf Umwegen das Kondensationsprod. von Furfurol mit Phloroglucin zu gewinnen. Hierbei stellte er dar: A. *Xylosephloroglucid*, $C_{11}H_{14}O_6$, durch Lösen von Xylose und Phloroglucin in Wasser und Einleiten von HCl unter Kühlung der Fl.: $C_5H_8O_3 + C_6H_6O_3 = C_{11}H_{14}O_6 + 2H_2O$. Amorphe, bleiglättestfarbige M., zersetzt sich, ohne zu schm., unterhalb $180^\circ C.$, swl. in W., A. u. anderen gewöhnlichen Lösungsmitteln, Alkalien färben sie rötlich. — B. Einen purpurrot durch schwarze Substanz verunreinigten Körper durch Erwärmen von (A.) mit gleichem Vol. W. und HCl (D. 1,19) auf dem Wasserbad. Vf. vermutet in der roten Verb. ein Anhydrit $C_{11}H_{14}O_6$ von (A.). — C. Das *Kondensationsprodukt aus Furfurol u. Phloroglucin*: $C_{12}H_{16}O_6 = 2C_{11}H_{14}O_6 - 3H_2O$ durch achtstündiges Kochen von (A.) mit HCl als dunkelbraunes Pulver. (Chem.-Ztg. 18. 1617—18.; Sep. v. Vf.)

SCHMITZ-DUMONT.

A. W. Bishop, L. Claisen und W. Sinclair, *Über den Oxymethylencampher*. Von den drei möglichen Formeln:



und



kommt dem früher als Formylcampher oder Campheraledehyd bezeichneten Oxymethylenampher die letzte (III.) zu. Das Vorhandensein einer Hydroxylgruppe ergibt sich nach Vffn. aus Folgendem:

1. Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid findet Acetylierung und mit Benzoylchlorid Benzoylierung statt unter Bildung des *Acetats*, $(C_{10}H_{14}O) \cdot CH \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ (F. 63–64°, K. 290–293°, farblose, krystallinische Masse aus Lg.), resp. *Benzoats*, welches in zwei — wahrscheinlich stereoisomeren — Formen auftritt, einer beständigen α -Modifikation, $(C_{11}H_{16}O) \cdot OC_6H_5$ (F. 119–120°, K. ca. 370°, dünne, farblose, rhombische, sechseckige Täfelchen, resp. Prismensterne, ll. in Ä., Chlf., Bzl., CS₂; l. in A., Methylalkohol, h. Lg.) und einer unbeständigen β -Modifikation, $(C_{11}H_{16}O) \cdot OC_6H_5$ (F. 91–92°, wasserhelle, monokline, große Krystalle aus Lg.; in A., Bzl., Lg., etwas leichter l. als die α -Verb.). Das β -Benzoat bildet sich bei Innehaltung einer sehr niedrigen Temperatur (–15° bis –20°) und wird beim Kochen der konz. alkoh. Lsg. mit einigen Tropfen rauch. Salzsäure in die α -Verb. umgewandelt.

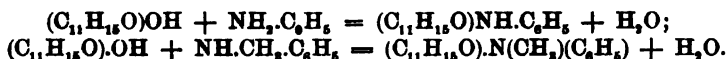
Beide Benzoate liefern bei der Spaltung mittels alkalischer Agenzien denselben Oxymethylenampher.

2. Ammoniak reagiert leicht mit Oxymethylenampher unter Austausch von OH gegen NH₂:



Der gebildete *Amidomethylenampher*, $(C_{11}H_{16}O)NH_2$ (F. 164–165°, farblose, glänzende Blättchen, ll. in Chlf., Bzl., A.; kaum l. in niedrigsd. Lg.), wird mittels verd. Salzsäure oder beim Schmelzen mit der gleichen Gewichtsmenge Oxymethylenampher in den *Imidomethylenampher*, $[C_{10}H_{14}O] \cdot CH_2 \cdot NH$ (F. 220–221°, weißes, krystallinisches Pulver, resp. würfelförmige Kryställchen; l. in Ä., Chlf. etc.) umgewandelt.

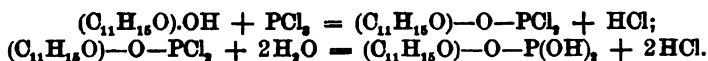
3. Anilin verbindet sich mit Oxymethylenampher zu dem *Anilid* $(C_{10}H_{14}O) \cdot CH \cdot NH(C_6H_5)$ (F. 167–170°, glänzende, farblose Prismen aus Methylalkohol; ll. in A., Chlf.; wl. in k. Lg.); mittels p-Toluidin resultiert das *p-Toluid*, $(C_{10}H_{14}O) \cdot CH \cdot NH.C_6H_4(CH_3)$ (F. 188–189°, dünne Prismen aus Methylalkohol), mittels Methylanilin das *Methylanilid*, $(C_{10}H_{14}O) \cdot CH \cdot N(CH_3)(C_6H_5)$ (F. 124°, diamantglänzende, rhombische Krystalle aus Chlf.-Lg.):



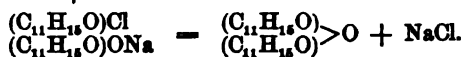
4. Mittels Phosphortrichlorid liefert Oxymethylenampher ein Chlorid $(C_{11}H_{16}O)Cl$ (K. 241–242°; K. 119° bei 16 mm; farbloses Öl; wird unter 0° krystallinisch und schmilzt dann bei 11–12°), welches mit Ammoniak, resp. Anilin obiges Amid, resp. Anilid giebt:



Als Nebenprodukt entsteht bei der Einw. von PCl₃ saures Phosphit des Oxymethylenamphers, $(C_{10}H_{14}O) \cdot CH \cdot O \cdot P(OH)_2$ (F. 113–115°, farblose Nadelchen aus h. W. und sd. Bzl.):



5. Durch Erwärmen des Chlorids (4.) mit Natriumoxymethylenampher entsteht das *Anhydrid des Oxymethylenamphers*, $[(C_{10}H_{14}O) \cdot CH_2]_2O$ (F. 188–189°, kleine, stark glänzende, monokline Täfelchen aus h. Methylalkohol:



6. Natriumoxymethylenecampher liefert, im Gegensatz zum Acetessigäther, mit Alkyljodiden nicht C-alkylierte, sondern O-alkylierte Derivate, $(C_{11}H_{15}O)OR$, z. B.:



Dargestellt wurden: a. *Methyläther*, $(C_{10}H_{14}O)CH_3$ (F. 40°, K. 262°, Prismen, zunächst farbloses, ziemlich dickflüssiges Öl). — b. *Äthyläther*, $C_{12}H_{18}O_2$ (K. 269–270°, farbloses Öl; D¹⁵. 1,007). — c. *Benzyläther*, $C_{16}H_{22}O_2$ (F. 45–46°, K. 222 bis 224° bei 16 mm, farblose, krystallinische M.). — d. *Phenyläther*, $(C_{10}H_{14}O)CH_2OC_6H_5$ (K. 214–215° bei 13 mm, farbloses, glycerindickes Öl), erhalten durch Erhitzen des Chlorids mit Kaliumphenolat:



Gegen das Vorhandensein einer eigentlichen Aldehydgruppe $-COH$ im Oxymethylenecampher sprechen folgende Gründe:

Der Körper kann nicht zu der entsprechenden einbasischen Säure oxydiert werden. Mit $KMnO_4$ entsteht Camphersäure, $C_{10}H_{16}O_4$ (F. 176–178°), mit Chromsäure das von CLAISEN und MANASSE (93. I. 981) auf anderem Wege dargestellte Campherorthochinon (F. 198°, gelbe Nadeln).

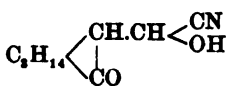
2. Alkalien bewirken beim Erhitzen (Rohr) Abspaltung der vermeintlichen Aldehydgruppe in Form von Ameisensäure.

3. Durch Erhitzen mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid entsteht kein Cumarin, sondern das Acetat, $(C_{11}H_{15}O)OC_2H_5O$.

4. Die Einw. von Anilin führt nicht zu einem Körper vom Typus des Benzalanilins, sondern zu dem *Anilid* (s. o).

5. Auch der Äthyläther und das Chlorid verhalten sich nicht den Formeln $C_{10}H_{14}(OC_2H_5)COH$ und $C_{10}H_{14}ClCOH$ entsprechend.

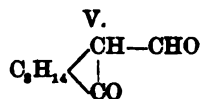
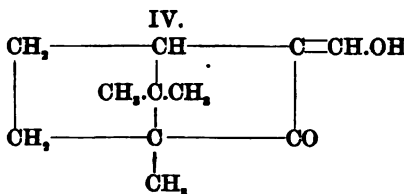
6. Das Chlorid $(C_{11}H_{15}O)Cl$ setzt sich mit Cyankalium zu dem *Cyanid*, $(C_{11}H_{15}O)CN$ (F. 46–47°; K. 279–282°, farblose prismatisch-krystallinische M.; ll. in A., Lg. etc.) um. Dasselbe Cyanid wird aus dem additionellen *Cyanhydrin*:



(F. 122–123°, seideglänzende Nadeln aus h. Lg.) durch Wasserabspaltung erhalten.

Ist durch Obiges fast mit Gewissheit die Abwesenheit einer eigentlichen Aldehydgruppe $-COH$ bewiesen, so zeigen andere Eigenschaften, daß das Hydroxyl nicht die Stellung obiger Formel (II.) haben kann. Ein so konstituiertes Phenol kann keine so starke Säure sein, wie sie der Oxymethylenecampher ist. Ferner steht mit der Formel $C_{10}H_{14}(OH)COH$ die leichte Austauschbarkeit des Hydroxyls gegen NH_2 , NHC_2H_5 und CN in Widerspruch.

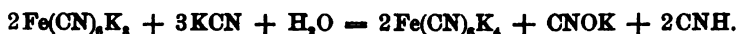
Den folgenden Punkten: 1. daß ein Hydroxyl vorhanden ist; 2. daß dieses stärker saure Eigenschaften besitzt als phenolisches Hydroxyl, 3. daß die Verb. sich in manchen Eigenschaften den Aldehyden nähert, durch andere Eigenschaften aber eine eigentliche Aldehydgruppe ausschließt; 4. daß das Hydroxyl so leicht austauschbar ist wie sonst nur der doppelt gebundene Sauerstoff in den Aldehyden, — entspricht für den Oxymethylenecampher unter Zugrundelegung der BREDT'schen Campherformel die Konstitution (IV.).



Es werden unter Zugrundelegung dieser Formel das Verhalten u. die Umwandlungen auch der Derivate verständlich. In den wenigen Rkkt., bei welchen der Oxymethylenecampher sich den wahren Aldehyden ähnlich verhält, wie bei der Bildung des *Cyanhydrins* (s. o.) und des *Oxims*, $C_{11}H_{11}NO$, (zähflüssiges, farbloses Öl; beim Aufbewahren bald dunkelgrün, bald blau oder violett werdend), läßt sich entweder Addition der einwirkenden Substanzen an die Kohlenstoffdoppelbindung oder in den *Lsgg.* des freien Oxymethylenecamphers neben den Molekülen der Hauptform noch solche der Nebenform (V.) annehmen.

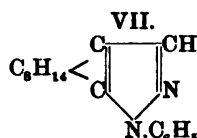
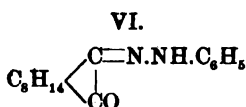
Beim Aufbewahren geht der Oxymethylenecampher in eine zweite amorphe Modifikation über.

Zur Darstellung des Oxymethylenecamphers bringt man in einen Kolben 50 ccm reinen Ä. (über Na getrocknet), preßt 31 g Natrium (Draht) hinzu, beschickt dann mit *Lsg.* von 200 g Campher in 750 g Ä. (rein) u. kühlt äußerlich mit Kältemischung. Der Kolben ist mit Rückfluskühler und Tropftrichter versehen. Mittels des letzteren werden nun allmählich 175 g Amylformiat zugegeben (jedesmal ca. 20–30 g; Dauer im ganzen 1–2 Stdn.). Nach 12 Stunden gießt man 1 l Eiswasser hinzu, schüttelt zur *Lsg.*, trennt die gelbe wss. Schicht vom Ä. Die wss. *Lsg.* wird zur Entfernung von Campher und Borneol mit Ä. 1–2mal ausgeschüttelt, vom gelösten Ä. dann mittels Luftstrom befreit, durch Einwerfen von Eis gekühlt und mit ca. 30%iger Essigsäure versetzt, solange noch ölige Fällung bewirkt wird. Nach dem krystallinen Erstarren der letzteren wird abgesogen, das Prod. mit W. gewaschen und getrocknet (Ausbeute ca. 70%). Die Reinigung des Oxymethylenecamphers geschieht am besten durch Dest. mit Wasserdämpfen. Eigenschaften des Oxymethylenecamphers: F. 80–81°; K. 251° ohne beträchtliche Zers.; K. 138° bei 28 mm, weiße, fein krystallinische M., bei gewöhnlicher Temperatur fast geruchlos; beim Kochen mit W. schwach campherähnlicher, zum Niesen reizender Geruch; ll. in A., Ä., Chlf., CS_2 , Bzl., Eg.; Prismen aus w. niedrig sd. *Lg.*; weiße Blättchen aus h. 30%ig. Essigsäure; wss. *Lsg.* rötet stark blaues Lackmuspapier; zergeht beim längeren Aufbewahren zu einer gelblichgrauen, klebrigen, teigartigen M.; alkoh. *Lsg.* wird mit $FeCl_3$ intensiv rotviolett, bei weiterem Zusatz von $FeCl_3$ blauviolett, blau, zuletzt dunkelgrün; giebt mit Silbernitrat Silber Spiegel; mit fuchsinschwefliger Säure successive Rotviolett-, Blauviolett-, Blaufärbung; mit konz. Natriumdisulfid *Lsg.* weiße, undeutlich krystallinische Masse; giebt folgende Salze: 1. *Kaliumsalz*, zum Teil ölförmig. — 2. *Natriumsalz*, gelatinös. — 3. *Ammoniumsalz*, weiß, krystallinisch, seideglänzend; an der Luft zu einem dicken Öl zerfließend. — 4. *Saures Kupfersalz*, $(C_{11}H_{11}O)_2Cu + 2C_{11}H_{11}O$, (F. 126°, zeisiggrüne, seideglänzende Nadelchen aus h. *Lsg.*), mittels Kupferacetat. — 5. *Ferrisalz*, $[(C_{11}H_{11}O)-OH-O-]_2Fe$, dunkelviolette, schöne glänzende Blättchen aus sd. verd. Methylalkohol; im reflektierten Lichte nahezu schwarz; mittels konz. wss. *Lsg.* von 1 Teil $FeCl_3$ und 3 Teilen Kaliumacetat auf 1 Teil Oxymethylenecampher (methylalkoh. Lösung) erhalten; unl. in W.; giebt mit Cyankalium Ferrocyanalkalium infolge der reduzierenden Wirkung von KCN auf primär entstandenes Ferricyankalium:



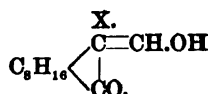
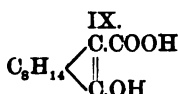
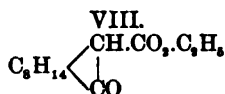
Mit $FeCl_3$ treten successive dieselben Färbungen auf, wie bei der alkoh. *Lsg.* von Oxymethylenecampher (s. oben), was auf die Bildung wasserlöslicher Salze $3FeCl_3 \cdot 3Fe(CN)_3$, $(R=C_{11}H_{11}O)_3$, zurückzuführen ist.

Oxymethylenecampher giebt mit Diazobenzolchlorid das *Monophenylhydrazon des Campherchinons* (VI.), $C_{16}H_{19}N_3O$ (F. 169–170°, hellorangefarbene Prismen aus verd. A.; OLAISEN und MANASSE, 93. I. 981), ferner mit Phenylhydrazin das *Phenylpyrazolderivat* (VII.), $C_{17}H_{21}N_3$, (F. 124–125°, glänzende, monokline Tafeln oder Säulen aus Ä.).



Oben erwähntes Cyanid des Oxymethylenamphers, $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{ON}$ (F. 46–47°), liefert beim Erhitzen mit rauch. HCl (120°, Rohr) die *Carbonsäure*, $(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O})=\text{CH}.\text{CO}_2\text{H}$ (F. 100–102°, klare Prismen aus h. Lg.; ll. in A., Ä., Bzl.; l. in h. W.; wl. in k. W.), von welcher Vff. das *Silbersalz*, $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{Ag}$ (weißes Pulver, zl. in h. W.) und den *Methyläther*, $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_2$ (F. 62–63°, weißer Nd.) darstellten.

Aus Obigem ergibt sich u. a., daß der Oxymethylenampher mit dem *Camphorsäureäther* (VIII), keine Ähnlichkeit besitzt. Letzterer kann auch, z. B. mit Chlorkohlensäureäther (BRÜHL, 92. I. 197. 200) in der Nebenform (IX.) reagieren, und deuten auf diese Nebenform auch die von KACHLER und SPITZER studierten Verhältnisse bei der Anhydridbildung hin. Wasserentziehende Mittel führen nämlich zu zwei Anhydriden, $\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{O}_5$ und $\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{O}_4$. Von dem zweiten Anhydrid, $\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{O}_4$ (F. 195–196°, weiße Nadelchen aus h. absol. A.) stellten Vff. die Formel durch Molekulargewichtsbestimmung fest.



Anhang: *Oxymethylenmenthon* (X.), $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}$ (K. 250–252°, kaum Zers.; K. 121° bei 12–13 mm; D_{20}^{25} 1,002; farblose, angenehm riechende Fl.; l. in Ä., A.; alkoh. Lsg. mit FeCl_3 intensiv rotviolett, bei stärkerem Zusatz blauviolett, schließlich blaugrün; ll. in wss. Alkalien, wobei bald Rückspaltung in Menthon und Alkaliformiat), erhalten analog dem Oxymethylenampher aus Menthon (51 g), Ä. (150 g), Natrium (7,6 g) und Amylformiat (39 g) in ziemlich lebhafter Rk. (gute Kühlung), giebt als Derivate: 1. *Acetat*, $(\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O})=\text{CH}.\text{O}.\text{CO}.\text{CH}_3$ (K. 160–162° bei 12–13 mm). 2. *Benzoat*, $(\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O})=\text{CH}.\text{O}.\text{C}_6\text{H}_5$ (F. 75–76°, weiße Blättchen aus Methylalkohol).

Versuche von SEYBERTH über das Formylphenylpropylketon und den Formylphenylessigsäuremethyläther lassen diese ebenfalls als Oxymethylenverb. erscheinen: 1. *Oxymethylenphenylpropylketon*, $\text{C}_8\text{H}_8-\text{CO}-\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)=\text{CH}.\text{OH}$ (F. 87–89°, unscharf; K. 260–262° unter einiger Zers.; weiße Blättchen aus verd. Essigsäure), mittels Na, Ä., Phenylpropylketon und Äthylformiat, liefert das *Acetat*, $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2$ (K. 167–168° bei 13 mm, dickflüssiges, farbloses Öl) und das *Methylanilid*, $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{ON}$ (F. 72–73°, weiße Nadeln aus verd. A.). — 2. *Oxymethylenphenylessigsäuremethyläther*, (K. 135 bis 136° bei 14 mm, farbloses, dickflüssiges Öl; alkoh. Lösung mit FeCl_3 dunkelrotviolett), nach dem Verfahren von W. WISLICENUS (87. 1489) erhalten, giebt das *Acetat*, $\text{C}_8\text{H}_8-\text{C}(\text{CO}_2.\text{C}_6\text{H}_5)=\text{CH}.\text{O}.\text{C}_2\text{H}_5$ (K. 176° bei 16–17 mm, ölig). (LIEBIG's Ann. 281. 314–98. 12/9. [München. Univ.-Lab.], dann Aachen. Techn. Hochschule.) WACHTER.

Gärungschemie und Bakteriologie.

J. V. Egoroff, *Diastase*. Zur Darst. einer möglichst reinen Diastase wurde gekoimte Gerste mit 30%ig. A. ausgezogen. In dem alkoh. Filtrat wurde dann die Diastase in 3. Fraktionen mit absol. A. gefällt. Nachdem diese Fraktionen mit A. u. Ä. ausgewaschen und über Schwefelsäure getrocknet worden waren, wurde die Fraktion I u. III wieder in W. gelöst, von dem darin Unl. durch Filtrieren getrennt und jede Fraktion durch fraktionierte Fällung wieder in zwei Teile getrennt. Nennt man die

ersten Fraktionen A I, A II und A III, so entstanden nunmehr A Ia und A Ib, sowie A IIIa und A IIIb. Die Fraktion A Ib und A IIIa wurden nun mit der Fraktion A II vereinigt, wieder in W. gelöst, filtriert und mit A. fraktioniert gefällt. Dadurch entstanden die Fraktionen B I, B II u. B III. Die dritte Fraktion B III wurde beseitigt, da sie fast keine Diastase enthielt. Die ersten beiden Fraktionen wurden in zwei neue, B Ia und B Ib, sowie B IIa und B IIb geteilt. Die beiden Fraktionen B Ib und B IIa, die fast dieselbe Zus. hatten, wurden vereinigt u. zur weiteren Unters. benutzt. Trotz dieses Verfahrens wurde doch kein albuminfreies Prod. erhalten, wenigstens gab die Diastase immer die charakteristischen Rkk. des Albumins. Von 300 kg Malz wurden 4 g Diastase erhalten.'

Je mehr die Fraktionierung fortschritt, um so weniger enthielten die Fraktionen Asche. Von 6,94% in Fraktion A II sank der Gehalt auf 4,6% in der letzten Fraktion. Der N-Gehalt verminderte sich ebenfalls, die Zus. der möglichst reinen Diastase war folgende:

	C	H	N	S	P	Asche
Aschehaltig	40,24	6,78	4,70	0,70	1,45	4,6
Aschefrei	42,18	7,10	4,93	0,74	—	—

Die Diastase stellt ein gelblich weißes Pulver dar, das sich in Wasser auflöst oder vielmehr in diesem zu einer schwach opaleszierenden Flüssigkeit auflquillt. Mit Guajaktinktur und Wasserstoffsuperoxyd erhält man eine intensiv blaue Färbung. Die Diastase hat eine schwach alkal. Rk., die Asche ist schwach sauer und enthält Kali, Magnesia, Kalk und Phosphorsäure. (Mon. scient. [4.] 8. II. 741—42. Oktbr.)

SACHSSE.

Alfred Koch und Hans Hosaens, *Das Verhalten der Hefen gegen Glykogen*. Zur Beurteilung der ERRERA'schen Hypothese und der herrschenden Ansicht von der Selbstgärung der Hefe haben Vff. Verss. darüber angestellt, ob denn Hefe überhaupt im stande ist, künstlich der Nährslg. zugesetztes, aus Tieren dargestelltes Glykogen zu verarbeiten. Es wurden dazu die FROHBERG-Hefe, eine Presshefe und Bierhefe benutzt; den Nährslg. wurde 0,5% Glykogen (tierisches) zugesetzt. Die Resultate zeigten, daß Anwesenheit von Glykogen in einer Nährslg. die Vermehrung der Hefe nicht, wie sonst gute Nährstoffe, z. B. die Dextrose, es thun, erhöht. Die dargebotenen kleinen Glykogenmengen verschwanden auch nach langer Zeit unter dem Einflusse der verwendeten Heferassen aus der Nährslg. nicht, während sie von verschiedenen, in den angewendeten Kulturen als Verunreinigung aufgetretenen Bakterien schnell so zersetzt wurden, daß die Nährlösung die Glykogenjodreaktion nicht mehr zeigte. Es trat ferner auf Kosten des gebotenen Glykogens kein Glykogen in der Hefezelle auf, ebenso wenig wurde daraus A. gebildet; diese Eigenschaften zeigte auch die FROHBERG'sche Hefe, welche sich vor anderen Hefen dadurch auszeichnet, daß sie Maltodextrine noch zu vergären vermag, wozu andere Bierhefen nicht im stande sind. Die verwendeten Glykogensorten (Kaninchen-, Kalbs- und Hefeglykogen) zeigten die bemerkenswerte Eigenschaft, daß ihre Ggw. die Hefeernte und die Menge des bei der Gärung gebildeten A. sogar etwas verminderte, sowohl in schlechterer Nährslg. (Fleischextrakt), wie in sehr guter (Bierwürze); die drei Glykogenarten verhielten sich qualitativ gleich, quantitativ zeigten sie hinsichtlich der Verminderung der Hefevermehrung kleine Unterschiede.

Die Versuche zeigten ferner, daß die Hefen kein in die umgebende Fl. diffundierendes Ferment bilden, welches aus tierischem oder Hefeglykogen eine gärungsfähige diffusible Substanz erzeugt; dagegen lassen die Ergebnisse die Möglichkeit offen, daß Hefe das in ihrem Innern (aus hinein diffundierten Zuckerarten oder auf andere Weise) entstandene Glykogen mit oder ohne vorhergegangene fermentative Umwand-

lung zu vergären vermag. (Centr.-Bl. f. Bakter. und Parasitenk. 16. 145—58. [7/7.] Geisenheim.) PROSKAUER.

A. Dieudonné, Beiträge zur Beurteilung der Einwirkung des Lichtes auf Bakterien. Zur Beantwortung der Frage, wie lange das Licht einwirken muß, bis eine Entwicklungshemmung oder Tötung gewisser Pigmentbakterien (*Bac. prodigiosus* und *fluorescens*) zu stande kommt, wurden Verss. mit direktem Sonnenlicht, diffusum Tageslicht, sowie mit elektrischem Bogen- oder Glühlicht gemacht. Im März, Juli und August hemmte das direkte Sonnenlicht schon nach $\frac{1}{2}$ -stünd. u. im November nach $1\frac{1}{2}$ -stünd. Einw. die Entwicklung; eine Farbstoffproduktion blieb beim nachträglichen Wachstum aus. Ein weiteres Zeichen der Entwicklungshemmung war die langsame und schwache Verflüssigung der Gelatine. Zur völligen Abtötung der Keime bedurfte es im März, Juli und August $1\frac{1}{2}$, im November $2\frac{1}{2}$ Stunden. Das diffuse Tageslicht bewirkte im Frühjahr (März) und im Sommer (Juli) in $3\frac{1}{2}$ Stdn., im Winter in $4\frac{1}{2}$ Stdn. deutliche Entwicklungshemmung und in 5—6 Stdn. Vernichtung der genannten Pigmentbakterien. Das elektrische Bogenlicht (900 Norm. Kerzen) wirkte nach 5 Stdn. entwicklungshemmend, nach 8 Stdn. tödlich, beim Glühlicht traten diese Erscheinungen nach 8, bzw. 11 Stdn. ein. Verss. mit *Bact. coli* Typhus- und Milzbrandbacillen verhielten sich wie die obigen Pigmentbakterien.

Weitere Verss. zeigten, daß die Wirkung des Lichtes nicht den Wärmestrahlen, sondern den optischen und chemischen Strahlen zukommt, daß die durch Kaliumdichromatlag. hindurchgehenden Strahlen eine üppige Vegetation u. Pigmentbildung zuließen u. bei Kupferchloridbelichtung sich eine geringe Entwicklungshemmung zeigte; unter der CuO-NH_3 -Lag. waren alle Keime getötet, unter der Chininsulfatlag. ganz minimales Wachstum bemerkbar. Demnach ließen die roten und gelben Strahlen keine schädigende, die grünen eine leicht entwicklungshemmende, die blauen, violetten und ultravioletten eine stark tötende Wirkung erkennen, und zwar beeinflussen die Lichtstrahlen nicht etwa den Nährboden, indem sie denselben verändern, sondern die Bakterien selbst. (Arbb. Kais. Ges.-A. 9. 405—13.) PROSKAUER.

A. Dieudonné, Beiträge zur Kenntnis der Anpassungsfähigkeit der Bakterien an ursprünglich ungünstige Temperaturverhältnisse. Vf. legt an einigen farbstoffbildenden Bakterien dar, daß dieselben sich bei Einschaltung von Übergängen an ungünstige Temperaturverhältnisse entweder ganz oder annähernd anpassen können; das gleiche läßt sich für einzelne pathogene Bakterienarten, wie Milzbrand, sagen. Für letzteren stellte durch Tierversuche fest, daß Unterschiede, wie sie in der Temperatur des Tierkörpers und der Wachstumstemperatur der Bakterien gegeben sind, unter Umständen für das Zustandekommen der Infektion von wesentlichem Einfluß sein können. (Arbb. Kais. Ges.-A. 9. 492. 508.) PROSKAUER.

A. Dieudonné, Über die Bedeutung des Wasserstoffsuperoxydes für die bakterien-tötende Kraft des Lichtes. Überall da, wo durch Belichtung eine wachstumshemmende oder baktericide Wirk. beobachtet wurde, war die Ggw. von H_2O_2 festzustellen; die Bildung des letzteren durch Luft u. Licht scheint demnach ein nicht unwesentlicher Faktor für die keimtötende Fähigkeit des Lichtes zu sein. Die Selbstreinigung der Flüsse, welche nach den Unterss. BUCHNER's zum großen Teile der Wirkung des Lichtes zuzuschreiben ist, dürfte in der Beobachtung, daß auch im W. unter dem Einflusse des Lichtes H_2O_2 gebildet wird, eine wenigstens teilweise befriedigende Erklärung finden. (Arbb. Kais. Ges.-A. 9. 537—40.) PROSKAUER.

Dionys Hellin, Das Verhalten der Choleraabazillen in aeroben und anaeroben Kulturen. Nach Kulturverss. in Lackmusmolke sind die Choleraabazillen sowohl als Alkali- wie als Säurebildner anzusehen, wobei es nur auf die Ggw. von Sauerstoff ankommt. Die Alkalibildung entspricht der Oxydation, die Säurebildung der Re-

duktion. Weitere Unterss. bezogen sich auf das Verhalten der Cholerabazillen in aëroben u. anaëroben Kulturen bei Zusatz von Nitraten, unter Berücksichtigung der dabei gebildeten Mengen von salpetriger Säure. Diese fielen verschieden aus, was was Vf. zu dem Schlusse bringt, daß die Vibrionen unter bis jetzt noch nicht näher bekannten natürlichen Bedingungen ein viel höheres Nitritbildungsvermögen erhalten können, als sie es in künstlichen Kulturen besitzen. (Arch. Hyg. 21. 308—16. Hyg. Inst. München.) PROSKAUER.

Walter Kempner, *Über Schwefelwasserstoffbildung des Choleravibrio im Hühnerei*. Entgegen den Angaben ZENTHÖFER's (94. I. 872) glaubt Verfasser, auf Grund angestellter Nachprüfung sagen zu können, daß die H₂S-Bildung des KOCH'schen Vibrio im Hühnerei außer Frage gestellt sei. Dieselbe wird nicht etwa durch andere Bakterien hervorgebracht. Die Gelatineplattenmethode ist für die Feststellung der Reinheit von Eikulturen durchaus zureichend, da bei Impfung der Eier unter den angewendeten Kautelen eine Verunreinigung mit fremden Bakterienarten ausgeschlossen ist.

Das Hühnerei ist vermöge seines hohen Nährgehaltes an genuinem Eiweiß und der erschwerten Sauerstoffverhältnisse, die denen des Darmkanals nahestehen, ein sehr geeigneter Nährboden für die Züchtung des Choleravibrio, dessen Virulenz 1—2 Monate im Ei erhalten bleibt. Cholerakulturen verschiedener Provenienz verhielten sich im Ei nach jeder Richtung hin gleich. Auch der FRÄNKEL'sche Pneumococcus bewahrt seine Virulenz innerhalb der Eikultur, desgl. der Bazillus des Schweinerotlaufs, letzterer ohne besondere Veränderung des Eies. (Arch. Hyg. 21. 317—24. Hyg. Inst. München.) PROSKAUER.

V. Tirelli, *Die Mikroorganismen des verdorbenen Maises*. Die Entw. der Keime fehlt ganz bei sorgfältig getrockneten, gesunden oder verdorbenen Maissorten, sie ist in der Regel sehr gering bei den anscheinend gesunden, sehr stark bei den evident verdorbenen. Sehr oft konnte aus äußerlich gesundem Mais eine große Anzahl Keime gezüchtet werden, welche zweifellos durch den Hilus ins Innere des Kornes gedrungen sind. Die Thatsache ist deshalb von einer großen praktischen Bedeutung, weil diese Maissorten wegen ihres gesunden Aussehens jedenfalls in großer Menge zur Nahrung verwendet werden. Die Keime, welche man aus dem verdorbenen Mais züchten kann, gehören vielen Spezies an; einen großen Teil derselben findet man auch in den verdorbenen Weizenkörnern, und deshalb muß ihre Bedeutung eine sehr relative sein. Gewisse Arten, welche zu den W.- und Fäulnisbakterien zu rechnen sind, müssen sicherlich von Bedeutung sein, denn sie kommen ausschließlich, aber ohne Ausnahme in den verdorbenen Maissorten vor. Diese Keime sind sehr widerstandsfähig und ziehen für ihr Wachstum die Nährböden von alkal. Rk. und den Maisbrei als Nährboden vor. Das Kochen des verdorbenen Maises bei Zubereitung des Maisbreies ist nicht ausreichend, um alle Keime zu töten, es ist sogar wahrscheinlich, daß die übrig bleibenden Sporen nachher in der vermehrten Feuchtigkeit günstigere Bedingungen zu ihrer Entw. vorfinden. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. 10. 185—86. Mittlg. Internat. med. Kongr. Rom.) PROSKAUER.

G. B. Pellizzi u. V. Tirelli, *Ätiologie der Pellagra in Beziehung zu dem Gifte des verdorbenen Maises*. Vf. stellten die Giftigkeit der Stoffwechselprod. der in Mais beobachteten fluoreszierenden Bacillen fest, welche sich hier ohne Farbstoffproduktion entwickeln. Die Kulturen sind in den Monaten giftiger, die unmittelbar auf die Ernte folgen, bis zum Mai, und nehmen fortschreitend an Giftigkeit wieder ab. Diese Thatsache, welcher die größere Entwicklungsaktivität der Keime des verdorbenen Maises im Frühjahr entspricht, kann die Verstärkung pellagröser Erscheinungen in jener Jahreszeit erklären. Die rasche Gewöhnung der Versuchstiere an die Wirkung solcher Gifte, und die Schwierigkeit, die Tiere lange unter dem Einflusse derselben

zu erhalten, infolge der durch die reizende Wirkung der Maisfl. hervorgebrachten starken lokalen Wirkung, ist für die Vff. eine Bestätigung ihrer Ansicht über die Ätiologie der Pellagra. Deshalb legen sie der toxischen Wirkung der Stoffwechselprodukte der Mikroorganismen des verdorbenen Maises und besonders der darin angetroffenen Fäulnisbacillen eine große Wichtigkeit bei. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. 16. 186—88. Intern. Med. Kongr. Rom.)
PROSKAUER.

Camara Pestana u. A. Bettencourt, Bakteriologische Untersuchungen über die Lissaboner Epidemie von 1894. Im April und Mai d. Js. herrschte in Lissabon eine Epidemie, deren Symptomatologie im allgemeinen das Bild einer einfachen Gastroenteritis bot, während verschiedene Fälle durch ausgesprochen choleraartige Erscheinungen charakterisiert waren. Der Weg der Verbreitung der Krankheit war, wie höchst zahlreiche Beobachtungen zweifellos beweisen, die Übertragung durch das Trinkwasser. In letzterem wurde der gleiche *Vibrio* gefunden, wie in den Ausleerungen der Erkrankten; dieser Mikrobe hat große Ähnlichkeit mit dem KOCH'schen *Vibrio* und nimmt auf Agar häufig die Gestalt eines leicht gebogenen S an; auf Gelatine und Peptonlsg. finden sich neben geraden Bäckillen viele gekrümmte, dicke und gedrungene Exemplare. Der *Vibrio* ist beweglich, aber nicht so stark wie der Choleravibrio, und zeigt, nach LÖFFLER'schem Verf. gefärbt, an einem Ende eine Geißel; er giebt, in Reinkultur auf Peptonwasser gezüchtet, nicht die Rotkr., bildet aber Indol, ohne daneben Nitrit zu erzeugen. Für Tiere ist er pathogen und wirkt, intraperitoneal Meerschweinchen injiziert, zunächst eine Temperaturerhöhung, bald darauf eine Temperaturniedrigung; der *Vibrio* bleibt pathogen gegen ein nach PFELFFER-ISAEFF choleraimmunes Meerschweinchen. Da sich auch die Kolonien der Vibrionen von denen der echten Cholera auf Gelatineplatten unterscheiden, so liegt hier eine neue Spezies für Menschen pathogener Vibrionen vor, und die Lissaboner Epidemie ist keine Cholera gewesen. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. 16. 401—10. [24/6.] Lissabon. Bakter. Inst.)
PROSKAUER.

J. H. Wright, Über das Vorkommen des Bacillus diphtheriae außerhalb des Körpers. Die Unterss. wurden in einem Diphtheriepavillon des Bostoner Cityhospitals ausgeführt und erstreckten sich auf den Staub, die Kleider der Wärterinnen, welche Diphtheriekranken pflegen, und verschiedene Gegenstände. Von vier Kulturanlagen vom Kehrriht des Bodens, von der Bürste und dem dabei gebrauchten Scheuerlappen fiel eine positiv aus, nämlich die von der Bürste. Öfter positiv waren die Unterss. des Staubes von den Schuhen u. von den Haaren der Wärterinnen. Auf dem Rande der Kleider von letzteren, den Betttüchern, Vorhemden der Patienten und den Fingernägeln der ersteren wurden keine Diphtheriebacillen nachgewiesen. (Centr.-Bl. f. Bakter. und Parasitenk. 16. 412—14. Boston.)
PROSKAUER.

J. J. van Hest, Bakterienluftfilter und Bakterienluftfilterverschluss. Das Prinzip der Filter beruht darauf, daß die Bakterien u. Schimmelpilze aus der Luft zurückgehalten werden, wenn man letztere mit einer Geschwindigkeit von ungefähr 1,5—2 m per Sekunde, bezw. 1 l in der Minute Luft entsprechend, durch Röhren von 3—6 mm Dicke und einem Durchmesser von 1—4 qmm streichen läßt, deren Wände trocken und glatt sind, u. die derartig gebogen werden, daß 15 unter einem rechten Winkel ab- u. aufsteigende, 2 cm lange Teile durch 15 Buchten untereinander verbunden sind u. dicht zusammenliegen. Vff. verfertigt diese Röhren aus Zinn, bezw. verwendet verzinntes Metall. Ein so gekrümmtes Rohr wird durch den Kork geführt, welcher die Gefäße verschließt. Die letzteren enthalten am Boden Abzapfhähne, mittels welcher die Fll. entnommen werden, ohne daß die Korke gelüftet zu werden brauchen. Derartige Röhren werden auch für Konservbüchsen verwendet. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. 16. 435—47. 495—99. Amsterdam.)
PROSKAUER.

Leonhard Wacker, *Über die Desinfektionswirkung der überschwefelsauren Salze.* Aus den Persulfaten bildet sich bei der O_2 -Abgabe in Ggw. von W. primäres Sulfat, was für die Desinfektionszwecke sehr vorteilhaft ist, weil einerseits NH_3 gebunden wird, andererseits Spaltpilze gegen saure Rk. gebende Salze ebenfalls noch empfindlich sind. Cholera bacillen wurden je nach der angewandten Menge von 1%, bzw. 2%igen Legg. von Ammoniumpersulfat in 15—1 Min. abgetötet, Erysipelstreptokokken nach 1—2 Min., der Pyocyaneus und der Staphyloc. pyogenes aureus nach 10—30 Minuten. Fische ließen sich durch 2%ige Legg. des gleichen Salzes mehrere Tage lang erhalten, Fleisch ging bei Verwendung 1%iger Lösung nicht in Fäulnis über, sondern bekam das Aussehen eines gekochten Fleisches, weil der Blutfarbstoff vollkommen gebleicht war; die inneren Teile hatten ihr frisches Aussehen behalten. Auch zum Desodorisieren von Fäkalien eignet sich das Persulfat. Das Salz ist dem tierischen Organismus gegenüber nahezu unschädlich. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. 16. 503—7. Hyg. Inst. München.)
PROSKAUER.

F. G. Novy, *Die Plattenkultur anaërober Bakterien.* Vf. benutzt hierzu einen Apparat von der Form eines Exsikkators, der einen flaschenförmigen Cylinder vorstellt und einen Glasstöpel in seinem Tubus trägt; letzterer ist nach Art der Dreiweghähne konstruiert, besitzt röhrenförmige Ansätze, so daß das Innere mit der Luft in Verb. gebracht, bez. davon abgeschlossen werden kann. Dieser Cylinder wird gasdicht mit einem Glasuntersatz verbunden und die Luft darin durch Wasserstoff verdrängt. Statt des Wasserstoffs hat Vf. auch CO_2 , CH_4 , Leuchtgas u. dgl. mit gutem Erfolge benutzt. Ähnlich ist diesem auch ein zweiter Apparat, in dem durch Evakuieren gute Plattenkulturen erhalten werden. (Centr.-Bl. f. Bakter. und Parasitenk. 16. 566—71. Ann. Arbor Michig. Hyg. Lab.)
PROSKAUER.

L. Adametz, *Die Streptokokken der gelben Galt.* Als Erreger der in der Schweiz ziemlich häufig auftretenden, unter dem Namen „gelbe Galt“ bekannten Euterentzündung, die, chronisch verlaufend, mit völliger Zerstörung des Drüsengewebes der von dem Leiden ergriffenen Milchdrüse endet, werden von verschiedenen Forschern bestimmte Streptokokken nachgewiesen. Aus den verschiedenen Beobachtungen ergibt sich, daß diese Spaltpilzart durch große Variabilität ausgezeichnet ist. Wenn daher bis jetzt nirgends des Umstandes Erwähnung gethan ist, daß diese Streptokokken auch Gärung bewirken können, so kann dies einmal daran liegen, daß die Gärung übersehen worden ist oder aber es ging den untersuchten Varietäten das Gärvermögen überhaupt ab. Vf. hat nun vor mehreren Jahren Galtstreptokokken isoliert, denen ein deutliches Gärvermögen zukam. Er beschreibt deren Verhalten, zunächst ihr Verhalten auf den gebräuchlichen Nährböden. Die jüngeren Generationen der reinkultivierten Galtkokken riefen schon nach 20—24 Stunden im Brutapparat deutliche Gärungserscheinungen in sterilisierter Milch hervor, denen einige Stunden später Fällung des Caseins folgte.

Die Rk. der Milchkulturen ist stark sauer. Peptonisierung findet nicht statt. Sehr interessant ist die Thatsache, daß ältere Generationen dieser Reinkulturen, ganz gleichgiltig, auf welchem Nährboden gezüchtet, die Gärfähigkeit entweder gar nicht mehr oder nur in verschwindend geringem Maße besitzen. Schon die zweite u. dritte Generation der auf festen Substraten weitergezüchteten Kokken ruft wesentlich schwächere Erscheinungen in sterilisierter Milch hervor. Dabei hat es nach den gemachten vergleichenden Beobachtungen unbedingt den Anschein, als ob bei Kultur auf Milchzuckergelatine dieser Verlust der Gärkraft rascher noch erfolge, als bei Verwendung gewöhnlicher Fleischwasserpeptongelatine. Auch bei Benutzung sterilisierter Milch zur Kultur gleich von Anfange an tritt schon nach wenigen Generationen rasche Abnahme der Gärkraft ein. Hand in Hand damit nimmt auch die Fähigkeit der Säurebildung in sterilisierter Milch ab.

Durch welche Umstände dieser Verlust an Gärfähigkeit eintritt, bleibt fraglich. Die Annahme, daß die bei längerer Züchtung auf festem Nährboden daselbst entschieden rascher und lebhafter wachsenden Galtkokken infolge Anpassung an diesen Nährboden ihre physiologischen Eigenschaften ändern, ist deshalb als Erklärung nicht wohl geeignet, weil dieselbe Abnahme der Gär- und Säurebildungsfähigkeit bei fortgesetzter Kultur in sterilisierter Milch ja ebenfalls eintritt.

Eine schon oft an Bakterien beobachtete Abhängigkeit der Form von dem angewandten Nährmedium war auch bei den vorliegenden Mikrokokken wahrzunehmen. Während bei der Kultur in Nährflüssigkeiten (Milch, flüssige Nährgelatine verschiedener Zus. etc.) nur Kokkenformen von ganz runder, fast kugliger Gestalt auftreten, enthalten die Kolonien der festen Nährmedien länglichrunde Zellen, die bereits eine gewisse Übergangsform zu den Kurzstäbchen mit abgerundeten Ecken andeuten und meist nur zu zweien vereinigt sind. Zum Schluss weist Verf. noch auf die ganz besondere Ähnlichkeit hin, die der Erreger einer in Frankreich häufig auftretenden ansteckenden Euterentzündung der Kühe, der sog. mammites contagieuse de la vache, mit der von ihm kultivierten Varietät der Galtkokken besitzt. (J. Landw. 42. 231 bis 41. Krakau.)

SACHSSE.

Physiologische Chemie.

Eugène Gilson, Zellmembran der Pilze. Die Unters. des Vf. wurde bis jetzt nur mit zwei Pilzen angestellt, die man sich leicht auch im Winter in größerer Menge verschaffen kann, nämlich das Sclerotium von *Claviceps purpurea* u. *Agaricus campestris*. Zunächst wurde *Claviceps purpurea* in Angriff genommen und nach der für die Darst. von Cellulose von E. SCHULZE (92. I. 700) empfohlenen Methode behandelt. Das feingepulverte und vorher entfettete Material wird mehrfach mit einer $\frac{1}{2}\%$ igen Natronlsg. behandelt, dann bis zum Verschwinden der alkal. Rk. mit W. ausgewaschen und endlich 6 Stunden lang mit einer $2\frac{1}{2}\%$ igen Schwefelsäurelösung gekocht und schließlich mit W. ausgewaschen. Man überläßt nun den unl. Rückstand 14 Tage lang der Einw. eines Gemisches von 12 Tln. Salpetersäure, D. 1,15, und 1 Tl. chloresaurom Kali. Die Säure wird dann ausgewaschen, worauf man den Rückstand ungefähr 1 Stunde lang bei 60° in sehr verd. Ammoniak digeriert. Zuletzt wird wieder mit W., dann mit A. ausgewaschen und getrocknet.

Das Produkt färbt sich weder mit Jod und konz. Schwefelsäure, noch mit jodhaltigem Chlorzink, es ist unl. in SCHWEIZER'schem Reagens u. ist von der Cellulose ganz verschieden. Um zu erkennen, ob die Substanz etwa aus einem Gemisch oder einer Verb. von Cellulose mit einem anderen Körper bestehen könnte, schm. Vf. dieselbe nach dem Verf. von HOPPE-SEYLER mit Ätzkali. Die M. wird dann in W. gelöst, wobei die Cellulose zurückbleibt, während die fremden Substanzen in Lsg. gehen. Das Prod., das man danach aus *Claviceps purpurea* erhält, färbt sich allerdings mit Jod und Schwefelsäure, ist aber dennoch von Cellulose ganz verschieden. Es ist unl. in SCHWEIZER'schem Reagens u. zeigt namentlich auch die merkwürdige Eigenschaft, daß es in HCl mittlerer Konzentration unl. ist, sich aber in sehr verd. HCl schon in der Kälte leicht löst. Die Lsg. wird durch einige Tropfen konz. Säure gefällt. Es löst sich auch in warmer verd. Schwefelsäure und fällt beim Abkühlen wieder aus. Außerdem ist die Substanz N-haltig. Vf. nennt dieselbe, die sich mit denselben Eigenschaften auch aus *Agaricus campestris* erhalten ließe, *Myhosin*.

Um das *Myhosin* rein zu erhalten, fällt man es aus der Lsg. seines krystallinischen Chlorhydrats mit Kali als amorphen, körnigen, weißgelblichen Nd. Mit Jod und Schwefelsäure und mit Chlorzinkjod erhält man nur Färbung, wenn diese Reagenzien hinreichend verdünnt sind. Die Zus. des Mykosins entspricht der Formel

$C_{14}H_{28}N_2O_{10}$. Das Mykosinchlorhydrat bildet ein weißes, schwachrötliches Pulver, das aus mikroskopischen Krystallen besteht, die auf polarisiertes Licht einwirken. Es ist in W. l., unl. in A. Durch jodhaltige Reagenzien wird es nicht gefärbt. Seine Formel ist $C_{14}H_{28}N_2O_{10} \cdot 2HCl$. Auch das Mykosinsulfat bildet ein dem Chlorhydrat sehr ähnliches weißfärbliches, krystallinisches Pulver. Es ist nur in h. W. l., während das Chlorhydrat sich leicht schon in der Kälte löst. (La Revue „La Cellule“ 11. 7—15. 25/6.) SACHSSE.

W. Schmitz-Dumont, Über den Nährstoffbedarf der jungen ein- und zweijährigen Kiefern. Als Beitrag zur Düngungsfrage der forstlichen Pflanzgärten wurde durch Analyse von Kiefernnsamen, ein- und zweijährigen Kiefern die pro Jahr und Hektar dem Boden entzogene Menge Nährstoffe bestimmt auf Grund der als Muster hinzustellenden Tharander Saatkämpfe. Es wurden in derselben pro Hektar 7 150 000 einjährige und 5 700 000 zweijährige Pflanzen mit einem Gesamtrockengewicht von 2 579, bzw. 13 501 kg produciert. Hieraus ergibt sich nach Abzug der dem Boden durch die Aussaat zugeführten Nährstoffe:

	Nährstoffbedarf für 1 Jahr u. Hektar in Kilogrammen bei jungen Kiefernpflanzen		
	im 1. Jahre	im 2. Jahre	im Mittel
Kali	22,38	79,50	50,94
Natron	1,24	6,46	3,85
Kalk	11,97	61,44	36,70
Magnesia	7,08	29,11	18,09
Manganoxyduloxyd	0,69	8,12	4,40
Eisenoxyd	9,66	34,95	22,31
Phosphorsäure	9,76	36,24	23,00
Schwefelsäure	6,31	20,22	13,26
Chlor	1,99	1,10	1,54
Kieselsäure	6,15	21,04	13,59
Reinasche	77,23	298,18	187,71
Stickstoff	39,97	147,36	93,67

Diesen Anforderungen würde z. B. eine Düngung für 1 ha u. 1 Jahr mit 20 kg Kalk, 4 Zentner Kainit, 4 Zentner Walfischguano genügen, wodurch der Preis pro Tausend junge Pflanzen um etwa 0,5 Pfg. erhöht wird. (Tharander forstliches Jahrbuch 44. II.) SCHMITZ-DUMONT.

Thomas B. Osborne, Die Proteide der Bohne (*Phaseolus vulgaris*). Aus dem von Fett durch Extraktion mit Ä. befreiten Mehl wurde durch Kochsalzlszg. verschiedener Konzentration ein Globulin ausgezogen, das der Vf. als *Phaseolin* bezeichnet. Die Zus. erwies sich in den nach verschiedenen Methoden dargest. Präparaten u. fraktionierten Fällungen als nahezu konstant u. daraus ergibt sich, daß die Hauptmenge des durch Chlornatriumlsg. ausziehbaren Proteids aus einem einzigen Globulin besteht, von dem mindestens 15% in der Bohne enthalten sind. Der nach der Extraktion mit Kochsalzlszg. im Mehl zurückbleibende Eiweißkörper besteht zum größten Teil aus dem nämlichen Globulin, resp. aus einer „Albuminatform“ desselben, die durch 0,2%ige Kalilauge aus dem mit Kochsalzlszg. erschöpften Mehl oder durch W. aus dem frischen Mehl ausgezogen werden kann; im letzteren Falle läßt sich der Eiweißkörper durch Verd. mit W. ausfällen und ist also durch die im Mehl enthaltenen Salze in Leg. gebracht worden. (Wird fortgesetzt.) (Rep. for 1893 of the Connecticut Agric. Exp. Station, New-Haven; J. Amer. Chem. Soc. 16. 633—43. September.) BODLÄNDER.

Thomas B. Osborne, Die Proteide der Bohne (*Phaseolus vulgaris*). (Forts. v. vorst. Ref.) Durch Dialyse eines mit 1%ig. NaCl-Lsg. hergestellten Extraktes in A.

wird das *Phaseolin* in großen, tetraedrischen Krystallen erhalten. Der 1%ig. NaCl-Auszug, mit stark verd. HCl gefällt, liefert gleichfalls dieses Globulin als Nd. Das reine Phaseolin zeigt folgende Eigenschaften: unl. in h. und k. W., ell. zu einer klaren Lsg. in NaCl-Lsgg. und in sehr verd. Säuren und Alkalien; gel. in 10%iger NaCl-Lsg., ist es nicht fällbar durch HCl, HNO₃, H₂SO₄ oder Essigsäure, aus dem mit 1%iger NaCl-Lsg. aus Bohnenmehl gewonnenen Extrakt indessen wird es durch verd. HCl niedergeschlagen. Konzentrierte Lsgg. in 10%ig. NaCl-Lsg. werden durch starke Verdünnung mit W. gefällt. Durch Sättigen der Salzwasserlsg. mit (NH₄)₂SO₄ wird es vollständig, durch MgSO₄ und NaCl nur in geringem Maße abgeschieden. K-Ferrocyanid und Essigsäure zusammen geben einen Nd. Alkal. CuSO₄-Lsg. wird violett gefärbt; mit HNO₃ giebt Phaseolin die Xanthoproteinreaktion. Wird die Lsg. in 10%ig. NaCl-Lsg. erhitzt, so trübt sie sich bei 95° und giebt bei Steigerung der Temperatur geringe, flockige Ausscheidung. Aus warmen, konzentrierten Lsgg. wird es beim Abkühlen in Sphäroiden erhalten, ebenso bei Dialyse von Salzwasserlösung. Es gleicht am meisten dem Myosin.

Darstellung von Phaseolin. Nach Abscheidung des Phaseolins fand sich in den Extrakten des Bohnenmehles ein weiteres Proteid vor, welches durch langsames Erhitzen, durch Säuren und durch Dialyse in W. isoliert werden konnte. Bei mannigfach abgeänderten Verf. wurde dasselbe von konstanter Zus. erhalten. (Wird fortgesetzt.) (J. Amer. Chem. Soc. 16. 703—12.) SCHMITZ-DUMONT.

Mineralogische und geologische Chemie.

H. Graber, Diopsid und Apatit von Zöptau. Der Diopsid gehört als Drusenbildung einem Hornblendegneise an, erreicht in einzelnen aufragenden Krystallen 5 cm Länge und 2 cm und erschwert meist eine nähere kristallographische Bestimmung wegen der Rauheit seiner Flächen, die eine Kombination von (100), (010), (110), (310), (021), (101), (111), (111) darstellen, mit vorherrschenden Pinakoiden und nur als schmale Leisten entwickelten Säulenflächen. D. 3,30; die Auslöschungsschiefe auf der Längsfläche im Na-Lichte = 40° 14'; 2V um c für Na-Licht = 61° 12'. Das Nebengestein ist ein Hornblendeschiefer von gewöhnlichem Charakter. Als ein anderes Kluftmineral dieses Gesteines fand sich an einer anderen Stelle dieses Gebietes (bei Pfarrerb) in Begleitung von Prehnit und Epidot Apatit vor. Für die Paragenesis dieses interessanten Vorkommens ist es noch bemerkenswert, daß die farblosen bis blaß amethystfarbenen Krystalle auf ganz stark verwittertem Hornblendeschiefer zusammen mit Epidot dem Prehnit aufsitzen oder lose im thonig zersetzten Nebengestein liegen. Endfläche, Pyramide und hexagonales Prisma (1121) bestimmen den Habitus, letzteres hat eine teilweise natürliche Ätzung erfahren; dazu kommen noch die Flächen a, y, u und n, letztere beiden hemiëdrisch. Der Apatit ist ein Chlorapatit. (TSCHERMACK's Mitt. 14. 265—70.) SAUER.

W. H. Hobbs, Über den Vulkanit, ein Anorthoklas-Augitgestein von der chemischen Zusammensetzung der Dacite. Der Vulkano, dieser prächtige Aschenkegel der Liparischen Inseln, produzierte im Jahre 1888 mit einer ziemlich heftigen Eruption loser Auswurfmassen eigentümlich geartete Projektil, Bomben von Faust- bis Kopfgröße, ja sogar bis zum Durchmesser von 1 m, welche im Inneren bimssteinartig porös erschienen und daher beim heftigen Aufschlagen zerplatzten, außen bis 1,5 cm tief von einer obidianartigen Glaskruste überzogen waren, endlich aber von der glatten, graulichen Oberfläche aus, ähnlich wie ein scharf gebackenes Brot an seiner Oberfläche, sich zerrissen und zerborsten darboten. Diese Skulptur wird vom Vf. demgemäß geradezu als Brotkrustenstruktur bezeichnet. Auch mit diesen Spalten dringt die Glasrinde in das Innere, sie ist aber hier weit dünner. Eine durchgeschlagene Bombe zeigt die Bläschen nach dem Zentrum an Zahl und Größe zu-

nehmen und eine deutlich radiale Anordnung derselben, die äußere Form der Bombe ist gewöhnlich die eines Rotationsellipsoides. Die Bomben sind reich an Einschlüssen, an porphyrischen Einsprenglingen von Feldspat und Augit und seltenem Olivin, wie auch an solchen von einem doleritartigen Gestein.

Am bemerkenswertesten sind die Feldspäte, kurzsäulige, kleintafelige, scharf umrissene Krystalle der Form OP , $\infty P\infty$, ∞P , $2P\infty$, von $\frac{1}{4}$ cm Länge, einer mit dem orthodomen Feldspat durchaus übereinstimmenden optischen Orientierung (Auslöschungsschiefe auf $OP = 0$, auf $M = 4-7^\circ$), nur lokal macht sich eine feine Mikroklingitterung bemerkbar. Wie die unten mitgeteilte, von SCOLLAR ausgeführte Analyse (1.) lehrt, ist der Feldspat nach seiner chemischen Zus. ein Natronkalkfeldspat, d. h. ein Natronkalkorthoklas oder Anorthoklas. D. 2,56—2,8. Neben diesem ist noch ein echter Plagioklas von der Zus. des Andesins vorhanden in nach Albit- und Periklingesetz zugleich verwachsenen Zwillingen. Beide Feldspäte finden sich als porphyrische Einsprenglinge sowohl, wie auch als mikrolithische Bestandteile der Grundmasse; eine gleiche Beteiligung zeigt der Augit, der in erster Form bis 0,5 cm Durchmesser erlangende, scharf und in der gewöhnlichen Weise begrenzte, in Kern u. der Peripherie oft abweichend gefärbte Krystalle bildet, der intratellurischen Periode angehörige alte Korrosionen und die merkwürdige unter 2. wiedergegebene Zus. aufweist. Neben den kompakten Augiten fallen Pseudokrystalle auf, Ansammlungen von farblosem Pyroxen, Plagioklas und Magnetit in den unverkennbaren Umrissen des Augits und wahrscheinlich durch Resorption älterer Augite in dem überaus zähflüssigen und daher wenig beweglichen und diffundierbaren Magma entstanden. — Die Grundmasse des Gesteines ist Glasbasis mit Feldspatmikrolithen, wenig Augit u. Magnetit, also schon nach dem mikroskopischen Habitus wenigstens als andesitisch zu bezeichnen. Eine vom Gestein samt Einsprenglingen ausgeführte Analyse ergab die Zus. 3., ohne die großen Einsprenglinge von Feldspat und Augit die Zus. 4. Hiernach würde man das Gestein chemisch zu den Daciten stellen müssen, von denen es sich durch Mangel an sichtbarlich ausgeschiedenem Quarz unterscheidet, strukturell und mineralogisch nähert es sich den Andesiten, bezw. Trachyten. Mit Rücksicht auf die besondere Stellung dieses Typus glaubte der Vf., einen neuen Namen anwenden zu sollen; der Name Volkanit ist nach dem Fundorte gegeben.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O
1.	62,27	21,07	—	—	—	5,10	—	6,76	3,86	0,81
2.	47,60	4,66	—	12,73	—	18,06	14,56	1,50	—	0,50
3.	66,99	17,56	1,41	3,39	Spur	4,25	0,93	3,35	0,34	1,53
4.	67,55	18,04	1,18	3,15	Spur	3,03	0,74	4,39	0,11	1,06.

(Z. Dtsch. Geol. Ges. 45. 578—93.)

SAUER.

H. Traube, Beiträge zur Mineralogie Schlesiens. 1. *Die Gesteine und Mineralien von der Chromitlagerstätte Tampadel im Zobtengebirge (Niederschlesien).* Am Schwarzenberge, dem westlichsten Ausläufer des südlichen Zobtenzuges, der sich aus Serpentin aufbaut, tritt in diesen eine etwa 6 m Mächtigkeit besitzende Chromitlagerstätte auf, in welcher sich an der Grenze gegen den Serpentin reichlich gelber Talk einstellt und mit diesem dichter Feldspat. Die mit dem Chromit sonst noch vergesellschafteten Mineralien sind: Grochanit (wasserhaltiges Thonerde-Mg-Silikat, fragile Art), Kämmererit (penninartiger Chlorit) und Rutil, selten Dolomit und Chalkopyrit. Der gelblichgrüne, durch Magnetitausscheidungen meist schwarz gefleckte Serpentin zeigt die Beschaffenheit des aus dem Zobtenit hervorgegangenen Serpentin. Die Feldspatlagen bestehen aus einem feinkörnigen Gemenge von vorwiegend, deutliche Pressungserscheinungen aufweisenden Albit und aus Quarz, beide zuweilen ausgezeichnet granophyrisch verwachsen. Der chem. Analyse zufolge beträgt die

Quarzbeimengung 6,5%; diese in Abzug gebracht, zeigt der Albit die Zus.: $\text{SiO}_2 = 68,62$; $\text{Al}_2\text{O}_3 = 17,06$; $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 1,76$; $\text{CaO} = 1,13$; $\text{Na}_2\text{O} = 11,43$ (es ist also ein Oligoklasalbit). Die chem. Zus. des Chromits ergab sich zu: $\text{Cr}_2\text{O}_3 = 41,23$; $\text{Al}_2\text{O}_3 = 24,58$; $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 2,28$; $\text{FeO} = 16,99$; $\text{MnO} = 0,58$; $\text{MgO} = 14,77$. Seines hohen Magnesiumgehaltes wegen ist der Chromit als Magnochromit zu bezeichnen. Der Kämmererit bildet Überzüge oder bis zentimetergroße Krystalle, sechseckige Tafeln oder scheinbare hexagonale Pyramiden, ist grünlich, violett oder rötlich gefärbt, zuweilen an demselben Individuum verschiedenfarbig. Dünne Blättchen zeigen zwischen gekreuzten Nikols deutliche Felderteilung, und zwar sechs doppelbrechende Randfelder, während in dem Mittelfelde schwach doppelbrechende Partien nur spärlich hervortreten, und daher im konverg. polar. Lichte auch hier das Interferenzkreuz einaxiger Krystalle erscheint. Die Randfelder besitzen einen Axenwinkel von $20-30^\circ$, die Ebene der optischen Axe liegt in ihnen parallel zur betreffenden Randkante. Von einem Kämmererit in violetten bis rötlichen Krystallen wurden mit der quantitativen Analyse folgende Werte erhalten: $\text{SiO}_2 = 32,16$; $\text{Al}_2\text{O}_3 = 10,21$; $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0,91$; $\text{Cr}_2\text{O}_3 = 6,66$; $\text{FeO} = 4,51$; $\text{CaO} = 0,63$; $\text{MnO} = 31,98$; $\text{H}_2\text{O} = 12,61$. Neben genanntem Chlorit begegnet man in der Lagerstätte, und zwar in Dolomit eingewachsen, einem klinochlorartigen und als Gangart des Chromits einem grochranitartigen Mineral in einaxigen, hexagonalen Blättchen. Ersteres zeigt Felderteilung wie oben, doch liegt die Ebene der optischen Axen jetzt senkrecht zu den Randkanten, u. das Mittelfeld ist vorwiegend doppelbrechend. Die im Chromit eingeschlossenen Carbonate sind teils grobspätiger Dolomit (polysynthetisch nach — 2R) mit 34,7 CaO, 10,60 MgO, 45,67 CO_2 , teils Carbonat mit 50,7 CaO, 1,8 MgO, 3,56 FeO. Der Rutil endlich sitzt in bis 0,4 cm großen Kryställchen, teils direkt auf Chromit, teils auf Kämmererit und wird begrenzt von: ∞P , $\infty\text{P}\infty$, $\infty\text{P}2$, $\text{P}3$, $\text{P}\infty$, selten $\infty\text{P}4$. An reinen Kryställchen konnte qualitativ ein geringer Chromgehalt nachgewiesen werden.

2. Über einige Minerale aus dem oberschlesischen Erzreviere. *Cerussit*, aus dem Bleierzlagerstätten des oberschlesischen Muschelkalkes, Friedrichsgrube bei Tarnowitz, bis 3 cm große, flächenreiche Krystalle mit $\infty\text{P}\infty$, ∞P , $\infty\text{P}3$, P , $3\text{P}3$, $2\text{P}\infty$, $3\text{P}\infty$ und 4P , welche Fläche neu ist, andere Krystalle erwiesen sich noch flächenreicher und mit der neuen Fläche $\infty\text{P}7$ kombiniert. — *Iglesiasit* (zinkhalt. Cerussit), aus dem oberschlesischen Reviere, bisher noch nicht bekannt, wurde auf Galmei von der Redlichkeitgrube bei Radzionkau angetroffen. Die Analyse ergab neben 78,65 PbO 3,41 ZnO, was einer Beimengung von 5,47 Zinkcarbonat entspricht. Auch diese Krystalle sind ziemlich flächenreich und weisen $\infty\text{P}2$, als am Cerussit noch nicht beobachtet, nach. Die 2—4 mm großen, höchstens 1 m dicken Krystalle sind in der Richtung der Vertikalaxe stark verkürzt und könnten daher mit Hemimorphit verwechselt werden. In einer Platte $\parallel \text{oP}$ wurde der scheinbare Winkel der optischen Axen zu $17^\circ 7'$ (2 Ena) gemessen), also kleiner als beim reinen Cerussit befunden. Sonst wurde der Iglesiasit nur am Mte. Poni bei Iglesias (Sardinien) nachgewiesen, doch scheint dieses erste Vorkommen einer neuen Unters. bedürftig zu sein. — *Tarnowitzit*, das bekannte Calciumbleicarbonat, wurde in neuen Stufen vom Ursprungsorte Tarnowitz untersucht u. dabei festgestellt, daß die Färbung in keinerlei Zusammenhang mit dem Pb-Gehalt gebracht werden kann, indem eine weiße Varietät 2,24%, eine grüne 4,26%, eine rötlichbraune 4,76%, eine gelbliche 3,58%, und eine von früher her bekannte schneeweiße Varietät bis zu 9% PbO ergeben hat. Der untersuchte gelbliche Tarnowitzit ist nicht, wie sonst, dem Witherit in der Form ähnlich, sondern vom Habitus des Aragonits, meist Zwillinge nach ∞P , und mit vorherrschender steiler, nicht näher bestimmbarer Brachypyramide; an meßbaren, neuen Brachydomen fand der Vf. $3\text{P}\infty$, $5\text{P}\infty$, $6\text{P}\infty$, $7\text{P}\infty$. — *Hemimorphit*, in guter Ausbildung auf dem schlesischen Muschelkalk selten, neuerdings auf der Redlichkeits-

grube gefunden, dünntafelig nach $\infty P\check{\infty}$ und sonst flächenreich. Eine in Tarnowitz aufbewahrte Stufe mit millimeterstarken Krystallkrusten von Hemimorphit auf großen oktaëdrischen Galenitkrystallen mit Cerussit, beide wiederum auf Dolomitunterlage, ergab: 24,81 SiO_2 , 66,28 ZnO , 2,17 PbO , 7,39 H_2O . Wahrscheinlich bedingt der für dieses Mineral neue Bleigehalt die auffällige Färbung. — *Pyrrhosiderit* wurde in guten Kryställchen aus Limonit aus dem Jasiowaachachte bei Georgenberg, und zwar mit folgender Kombination der Flächen nachgewiesen: $\infty P\infty$, $\infty P2$, ∞P , $\infty P\check{2}$, $P\check{\infty}$. — *Schwefel* fand sich in der Hölzung eines Limonitknollen in Begleitung von Tarnowitzer Eisenerzmassen in winzigen rhombischen Kryställchen. (Z. Dtsch. geol. Ges. 46. 50—67.) SAUER.

S. Knüttel, *Die vulkanischen Ereignisse während des Jahres 1893 nebst Nachtrag zu dem Berichte für 1892*. Der Vulkan Gunung Semeru, der höchste Javas, 3671 m hoch, welcher zuletzt im Jahre 1885 eine lebhaftere Thätigkeit zeigte u. mit gewaltigen Aschen- u. Steinrutschungen vom steilen Kegel herab nahe 100 Menschen verschüttete, wirft Anfang 1893 unter starkem Getöse Steine, Lava, Asche aus. Der starke Aschenregen hat viel Schaden in den Tabakpflanzungen angerichtet. Ende des Jahres erscheint der Berg von schwarzen Wolken dicht umlagert, aus denen man von Zeit zu Zeit Feuerstrahlen hervorleuchten sieht. — Der Vulkan Lamongan, auf Ostjava, der Längspalte von Java angehörig, ein aus zwei Kegeln bestehender Vulkanzwillig, gehört zwar zu den fortwährend thätigen Vulkanen, ohne aber durch verheerende Katastrophen bekannt zu sein, produzierte Ende November Asche und einen Schlammfluß und verursachte Schaden in den anliegenden Kulturen. — Vulkan Sorieq Berapi auf Sumatra. Ende des Jahres erfolgt die Eröffnung einer der Fumarolen unter heftigem Knall und Ausschleudern von Schlamm und Steinen. Vulkan Lokon auf Celebes, 1597 m hoch, stößt seit März Rauchwolken aus, die bis Juli andauern, sich aber wesentlich verringert zeigen, später wird die Erscheinung wieder heftiger, Mitte September wird ein heftiges Erdbeben verspürt. Der Vulkan Gama lama auf Ternate verursachte Anfang Februar einen kurzen Erdstofs. — Der alte, bisher für erloschen gehaltene, 2500 m hohe Luzon (Philippinen) schleuderte Anfang Oktober große Mengen Lava und Asche aus und richtete dadurch nicht unbeträchtlichen Schaden in Kulturen an. — Auf Japan erwachte nördlich von Tokio der Azuma-Yama, der seit Jahren für erloschen galt, im Mai zu neuer Thätigkeit. — 1888 brach der zu derselben Kette gehörige Bandaisan nach mehr als 1000-jähriger Ruhe wieder auf. Die neue Eruption äußerte einen fast explosiven Charakter; unter furchtbarem Krachen und heftigem Erdbeben öffnete sich der Berg, dicke Rauchwolken stiegen zum Himmel empor, ein Hagel von großen und kleinen Felsstücken prasselte auf die Umgebung hernieder, die feinere Asche wurde meilenweit fortgetrieben. Fünf Öffnungen waren entstanden. Ferner entstand unter ähnlichen Erscheinungen im Juni am benachbarten Issaikio ein neuer Krater. Hierbei fielen leider zwei japanische Geologen, die ausgesandt waren, Beobachtungen über diese Eruptionen anzustellen, und beim Aufstieg zum Krater am 6. Juni von einer derselben überrascht wurden, zum Opfer. Sie wurden durch herabfallende Steine erschlagen. — Der Vulkan Mauna Loa auf Hawai, 4170 m über dem Meere und mit einer Krateröffnung im Umfange von 15,3 km, scheint seine eruptive Thätigkeit periodisch zu steigern, wenigstens ist die Anzahl der Ausbrüche, deren größere meist unterhalb des Gipfels ihren Ursprung haben, in den Jahren 1830—60 eine doppelt so große als in dem Zeitraume von da bis 1890. Die Lavamassen dieses Vulkans zeichnen sich durch besondere Leichtflüssigkeit aus (es war möglich, die fließende Lava mit einem Löffel zu schöpfen). Im Jahre 1893 entwickelte dieser Vulkan nur große Dampfmassen.

Der durch seinen See geschmolzener Lava bekannte Kilauea (1235 m hoch)

zeigte in der zweiten Hälfte des Jahres 1892 in seinem Lavabecken die Erscheinung der Lavafontänen in besonders schöner Ausbildung, einmal waren 15 zu gleicher Zeit thätig. Die den Halemaumau, den Kratersee umgebenden Wände sind mit Ausnahme einer Stelle nahezu senkrecht, das Lavareservoir hat gegenwärtig bei nahezu kreisrunder Oberfläche an dieser einen Durchmesser von etwa 800 Fufs. — Der Vulkan Calbuco in der Nähe des Osorno, Chile, galt als erloschen; er trat im Januar 1893 ganz unerwartet in Thätigkeit unter Gewitterbildung u. Aschenauswurf u. verharrte unter wechselnder Energie bis Ende Oktober darin. Der Aschenauswurf war zeitweise so beträchtlich, daß in der nächsten Stadt Osorno die Aschendecke bis über fußmächtig anwuchs, auch die Entwicklung der Pinie scheint überaus großartig gewesen zu sein und mag nach dem Urteil eines chilenischen Topographen die Höhe von 8,5 km erreicht haben.

Der Vulkan Llaimas ($38\frac{1}{2}^{\circ}$ s. Br.) produzierte während des Dezember Dampf und Asche. — In Kolumbien ist im März der Berg Cruixloma bei Popayan wie infolge einer gewaltigen Explosion geborsten und in sich zusammengestürzt, während ungeheure Erdmassen in die Luft geschleudert wurden. — Die im Jahre 1891 begonnene neueste Eruptionsphase des Vesuv hat sich bis 1893 erstreckt; zwischen dem Hauptkegel u. dem Monte Somma hat sich eine massive Lavakuppel gebildet, deren Gipfel 130 m über dem Atrio del Cavallo ist.

Auch der Stromboli hat im Jahre 1893 Eruptionen geliefert, eine im Januar unter gleichzeitig heftigem Erdbeben, Auswerfen von Blöcken und rötlichem Sand, und eine zweite im August unter ähnlichen Begleiterscheinungen. — Am Etna traten die 1892 entstandenen Crateri Sylvestri am 1. Februar 1893 in Thätigkeit. (TSCHERMACK's Mitt. 14. 195–264.)

SAUER.

F. Becke, Olivinfels und Antigoritserpentin aus dem Stubachthal (Tauern). Im Stubachthal zwischen Wopfachalm und Enzinger Boden liegt dem Centralgneiss und Glimmerschiefer eingeschaltet ein früher schlechthin als Serpentin bezeichnetes Gestein, thatsächlich aber ein oft noch frisch erhaltener Olivinfels, der teilweise in Serpentin umgewandelt u. von Amphibolit begleitet ist. Ist an sich schon der Nachweis eines Olivingesteines in den Hohen Tauern, wo man ein solches noch nicht kannte, von Interesse, so verdient vorliegendes Lager Beachtung noch durch die Art seiner Umbildung, indem es, obwohl ein Olivinfels nicht die für diesen bei der Serpentinisierung charakteristische Maschenstruktur liefert, sondern in regellos oder radialblättrig angeordnete Aggregate eines Mineralen übergeht, die auf Grund ihres optischen Verhaltens ($\alpha \perp$ zur Spaltbarkeit, im Gegensatz zu Klinochlor) als Antigorit gedeutet werden. Im frischen Gestein war es möglich, zwei Varietäten zu unterscheiden, eine dunkle körnige, fast lediglich aus Olivin und Picotit bestehende und eine hellere Varietät mit reichlicher Beimengung von Diopsid, der zu grauen Streifen angereichert das Gestein durchzieht. Der Olivin hat einen kleinen Kalkgehalt, der Picotit zeigte kräftige Chromreaktion. Zuweilen erkennt man am Olivin Pressung, eine Kataklaste mit undulöser Auslöschung der verschobenen Teilchen; zwischen den größeren Olivinfragmenten hat sich eine Art Mörtelstruktur herausgebildet (ähnlich wie an einem Olivingestein der Freiburger Gegend, d. Ref.). Die chloritähnlich aussehenden Antigoritschüppchen siedeln sich allenthalben auf den Spalten der Olivinkörner an, welche sie zerteilen und aufzehren. In der Nachbarschaft der großen Picotitkörner entwickeln sich Magnetitkörner, farbloser Pyroxen stellt sich außer in größeren eckigen Körnern in sternförmig gruppierten, wie angenagt aussehenden Säulchen ein. Es ist nicht unwahrscheinlich, daß diese Art des Pyroxens sekundär wäre. Stellenweise ist die Umwandlung des Muttergesteines in reinen Antigorit eine vollständige, ohne Zurücklassung ursprünglicher Bestandteile. Daß auch anderwärts aus Olivingesteinen Antigoritserpentine hervorgehen, hat die Untersuchung norrlän-

discher Gesteine ergeben. (Umgekehrt kann die Maschenstruktur nachgeahmt werden bei der Bildung von Serpentin aus Hornblendegesteinen, wie in manchen sächs. Vorkommnissen. D. Ref.) TSCHERMACK's Mitt. 14. 271—76.) SAUER.

F. Becke, *Scheelit im Granit von Predazzo*. Vf. macht auf das neuerliche Vorkommen von Scheelit im Turmalingranit von Predazzo aufmerksam. Der Turmalin bildet die charakteristischen, von LEOPOLD v. BUCH schon beschriebenen Sonnen, welche im Innern bisweilen hohl, bez. mit Calcit erfüllt sind, oder es stellt sich Kupfer- und Eisenkies, endlich Fluorit und Scheelit ein. Was die Paragenese dieser Mineralien betrifft, so scheinen auf Quarz zunächst u. gleichzeitig Fluorit u. Scheelit zu folgen, u. diesen erst der Turmalin. Hieraus ergibt sich eine mindestens gleichalterige Entstehung des Scheelit mit dem Turmalin, seine enge Zugehörigkeit zum Turmalingranit. Scheelit wurde aber auch früher schon als zweifelloses Kluftmineral auf dem sogen. Melaphyr von Predazzo gefunden. — Vf. schließt hieraus, die Granit-eruption müsse entgegen der bisherigen Annahme jünger als der sogen. Melaphyr Mulatto sein. (TSCHERMACK's Mitt. 14. 277—78.) SAUER.

C. Sapper, *Über die räumliche Anordnung der mexikanischen Vulkane*. In ihren „Beiträgen zur Geologie und Paläontologie von Mexiko. I. T.“ gelangen FELIX und LENK, was die räumliche Anordnung der Vulkane von Mexiko betrifft, zu einer von A. VON HUMBOLDT abweichenden Ansicht, indem sie glaubten, nur eine einzige, u. zwar fast genau W. nach O. verlaufende vulkanische Hauptspalte annehmen zu müssen, und die abseits von dieser Linie liegenden Vulkane mit meridional davon abzweigenden Nebenspalten in Verbindung brachten. So kam der berühmte Pic von Orizaba auf die östlichste dieser Nebenspalten zu liegen. Eine Besteigung dieses Berges hat den Vf. dagegen die Überzeugung gewinnen lassen, daß der Pic von Orizaba, der Popocatepetl, der Nevado de Toluca einer gemeinsamen Spalte angehören, welche als die Hauptspalte anzusehen ist. Ebenso ordnen sich die Vulkane Westmexikos teils dieser Hauptspalte als Fortsetzung an, zum Teil liegen sie auf einer kürzeren dieser südlich vorgelagerten Spalte. Vf. findet in dieser Anordnung auffällige Analogien zu den ihm ebenfalls bekannten Vulkanreihen Guatemalas. Die die Hauptvulkane umschwärmenden Nebenvulkane seien durch kurze Nebenspalten mit jenen verbunden, doch ohne ersichtliche Gesetzmäßigkeit in der Verteilung. (Z. Dtsch. Geol. Ges. 45. 574—77.) SAUER.

F. Wahnschaffe, *Über zwei neue Fundorte von Gletscherschrammen auf anstehendem Gestein im norddeutschen Glazialgebiete*. Die beiden Punkte (in Posen u. Schlesien) gehören dem Ostgebiete des norddeutschen Tieflandes an; der erste liegt 25 km westlich von Inowrazlaw, wo beim Dorfe Krotoschin unweit Bartschin dichter Kalk des weißen Jura, von 5 m oberem Geschiebemergel bedeckt, steinbruchsmäßig ausgebeutet wird. Die nach NW. einfallenden Bänke bilden im Ausgehenden kleine, ausgezeichnete Schrammen aufweisende Buckel; zwischen denselben festgeklemt liegen nordische Blöcke von Gneifs und Granit, welche gleichgerichtete Schrammen aufweisen. Die mittlere Richtung beträgt etwa N. 52 W. Der zweite Punkt, in Schlesien, zeigt die Glazialschrammung auf dem anstehenden Basalt des Kirchberges zwischen den Dörfern Schlaup und Hermannsdorf, westnordwestlich von Jauer; die Richtung der Streifung geht hier NO. nach SW. Dieser Richtung entsprechend hat ein Transport des Basaltes nach SW. hin stattgefunden; so führt der Blocklehm des sogen. Weinberges, der in dieser Richtung liegt, zahlreiche große, zum Teil schön geschrammte Basaltblöcke. (Z. Dtsch. Geol. Ges. 45. 705—9.) SAUER.

A. Bergéat, *Zur Kenntnis der jungen Eruptivgesteine der Republik Guatemala*. Das zur Unters. gelangte Material wurde von SAPPER gesammelt, dem der Vf. auch die Notizen über die geologische Verbreitung derselben und den Aufbau von Guate-

mala verdankt. Im allgemeinen folgen die Schichten so auf einander, daß sie nach Nord einfallen, an Gneise, Glimmerschiefer, Talkschiefer, Phyllite, die wohl das Archäische u. Cambrium repräsentieren, sich Sandsteine u. präcarbonische Kalksteine und sodann die Carbonformation anschließen. Eine etwas nach Nord ausbiegende mit den Wasserläufen der oberen Chixoy, Coban und Sarstoon zusammenfallende Linie bildet ungefähr die Grenze zwischen genanntem Distrikt, der überdies von Granit und alten Porphyren durchbrochen wird und dem Mesozoicum (vorwiegend Kreide) nebst Tertiär im Norden der Republik. Für die topographische Gliederung ist es bemerkenswert, daß zwei das Land in seiner ganzen Breite durchziehende Gebirgsmassen vorhanden sind, und daß der südliche Gebirgsrücken, der fast genau parallel zur pazifischen Küste streicht, an seiner südlichen sanften Abdachung die gewaltigen Vulkanberge trägt.

Das dem Vf. in größter Reichhaltigkeit u. vorwiegend recht frischem Zustande zur Verfügung stehende Material junger Ergufgesteine gehört den Familien der Rhyolithe, Trachyte, Dacite, Andesite und Basalte an, die, wie gewöhnlich, sich nur verschwommen abgrenzen. — Die Rhyolithe sind teils krystallreich (Nevadite), so von Bodo viejo, oder vitrophyrisch. Einsprenglinge sind Quarz, Sanidin oder trüber Orthoklas (vielleicht als fremder Einschlufs), Plagioklas u. Biotit. Neben Glas enthält die meist fluidale Grundmasse „flockige Partien eines schwach doppelbrechender Minerals“, das als Sanidin gedeutet wird. Von dem Berge San Antonio stammt ein Obsidian mit Ausscheidungen von zonar struiertem Plagioklas, Biotit und Magnetit und Neigung zur Perlitstruktur. (Der Wassergehalt des Gesteinsglases wurde nicht bestimmt. D. Ref.) Ähnliche, nur gering abweichende Obsidiane wurden an sekundärer Lagerstätte, zum Teil zu Messerchen verarbeitet, aufgefunden. — Die Trachyte sind ebenfalls zum Teil glasig-pechsteinartig entwickelt. Für zwei der Trachytepechsteine von Rio Chixoy ergab sich nach BRUNCK im Mittel 67,3 SiO₂ u. 5,3% H₂O. Durch Überhandnehmen der Einsprenglinge gehen dieselben in glasreiche Trachyte über. Mit Recht wird betont, daß die Gesteine sich nach ihrer Acidität den Rhyolithen nähern, doch fehlt ausgeschiedene SiO₂ als Quarz, „bei fast allen“ findet sich reichlich Tridymit ausgeschieden. Dieser wird als ursprünglicher Gemengteil betrachtet. Die üblichen porphyrischen Einsprenglinge sind Orthoklas, der oft reich an Glaseinschlüssen ist, andesinartiger Plagioklas, meist frischer und nicht seltener häufiger als ersterer, zuweilen recht reichlicher Biotit. Die Grundmasse ist reich an Mikrolithen. Nach ihrem äußeren Habitus gehören die Trachyte dem Drachentels-typus ROSENBUSCH's an.

Die Dacite sind nur von zwei Punkten bekannt geworden; ein dicht bei der Stadt Guatemala anstehendes Gestein (mit 67,9% SiO₂) gehört hierzu; die wesentlichen Einsprenglinge einer lichten glasigen Grundmasse sind Plagioklas und Biotit. untergeordnete dagegen Sanidin, Quarz und braungrüne Hornblende.

Die Andesite, die für die zentralamerikanischen Vulkane wichtigste Gesteinsfamilie, sind es auch für die Vulkanreihe von Guatemala, denn fast alle Vulkane erster Größe bauen sich hier aus Andesiten oder andesitartigen Basalten auf. Auch die große Mannigfaltigkeit in der petrographischen Zus., die gleichzeitig ein Ausdruck ist für die gewaltige Raumauffüllung dieser Gesteine, kehrt wieder. Die Struktur ist eine ausgesprochen porphyrische, und zwar vorwiegend durch Einsprenglinge von Plagioklas, doch begegnet man auch noch solchen von Hornblende, Biotit, Pyroxen und Olivin; wie sonst auch, ist das Mengenverhältnis zwischen Einsprenglingen und Grundmasse großen Schwankungen unterworfen. Gewissermaßen aus der Reihe fällt ein bimsteinartig schaumiger Hornblendeglimmerandesit von Cerro guemado. Derselbe wird steinbruchmäßig für die Stadt Quezaltenango ausgebeutet und scheint in dem großen Andesitgebiet kaum wiederzukehren. Die Andesite führen als ständige wesentliche Bestandteile Plagioklas, Augit u. bis auf wenige Ausnahmen Hypersthen.

sie lassen unter dem Mikroskope an sonst noch unterscheidbaren Komponenten erkennen: Hornblende, Biotit, Olivin, Quarz, Sanidin, Tridymit, Apatit, Magnetit, Titaneisen, Eisenglanz und als fraglich Zirkon und sind durch jeweiliges Vorwiegen gewisser charakteristischer Gemengteile zu bezeichnen als Augitandesite, Hypersthenandesite, Hornblende- und Glimmerandesite. Im Gegensatz zu den Basalten ist die Gesamtfärbung dieser Gesteine meist eine lichtgraue bis weißlichgraue oder rötliche. Nach der D. = 2,66—2,65 in zwei untersuchten Proben ist der Plagioklas ein Andesin, der alle die schon des öfteren beschriebenen Eigentümlichkeiten (zonarer Aufbau, Einschlufsreichtum etc.) der Andesitplagioklasse besitzt. Sanidin und Quarz beschränken sich auf den erwähnten Bimsstein, der neben Hornblende und Biotit übrigens auch Hypersthen führt. Neben der parallelen Aualöschung zeichnet sich der Hypersthen, wie auch sonst, durch das Bräunlichrot der Axenfarbe aus. Mit dem monoklinen Pyroxen ist er verwachsen entweder einfach durch Juxtaposition oder durch Umhüllung, wobei der Hypersthen den Kern bildet, u. eine Drehung der horizontalen Axen um 90° stattgefunden hat. Die Hornblende tritt nicht als Bestandteil in die Grundmasse ein. Im großen u. ganzen zeigen die Andesite Guatemalas große Übereinstimmung mit jenen Mexikos, besonders gilt dies für die Massen des Nevada de Toluca, Popocatepetl und Orizaba, welche zu hypersthenführendem Hornblendeandesit oder Pyroxenhornblendeandesit gehören.

Die Basalte sind gleich den Andesiten sehr variabel in dem Habitus und der näheren Zus., doch gehören sie sämtlich zu den Feldspatbasalten. Ihre Grundmasse ist dunkler als jene der Andesite, weil reicher an Augit und Magnetit; die Plagioklasse in derselben sind vorwiegend leistenförmig, bei den Andesiten mehr zu einem allotriomorph körnigen Grund verbunden. Mit der Zunahme der Basicität nimmt der Hypersthengehalt ab, der Olivinegehalt zu. Die Kontinuität der Andesit-Basaltreihe wird durch Zwischenglieder hergestellt, welche die charakteristischen Merkmale beider Endglieder in sich vereinigen.

Aus der geographischen Verteilung der geschilderten Eruptivmassen ergeben sich einige wichtige Schlüsse für die Altersfolge jener u. die allgemeine Tektonik dieses großartigen zentralamerikanischen Vulkangebietes. Die große Zahl der Vulkane baut sich über einer großen mit dem Tacana beginnenden Längspalte auf, von dieser zweigen sich zwei größere Nebenspalten ab, die eine vom Pacayo zum Cerro redondo, die andere weit längere vom Izalco (Salvador) in einem Bogen zum Vulkan von Ipala. Die Vulkane der Hauptspalte haben mit Ausnahme des andesitisch-basaltischen Pacayo fast ausschließlich Andesite, jene der Nebenspalten Basalte geliefert. Da nun ferner alle neuerlichen Vulkanprodukte Guatemalas Basalte sind, wie z. B. auch in Mexiko, diesen gegenüber aber die Produktion an Andesiten weit zurücksteht, so folgt daraus, daß sich die vulkanische Thätigkeit von der früher bestehenden Hauptspalte auf die jüngeren Nebenspalten verlegt hat, und die Laven im Verlaufe der Zeit mehr und mehr basisch geworden sind. (Z. Dtsch. geol. Ges. 46. 131—57.) SAUER.

Patente.

Société anonyme des parfums naturels de Cannes, Paris, Reinigung der Rückstände, welche bei der Behandlung fetter Stoffe, besonders öli ger Früchte oder Körner, zurückbleiben. Um aus Extraktionsrückständen, welche von der Behandlung mit einem flüchtigen Lösungsmittel her Reste des letzteren zurückgehalten haben, jede Spur derselben zu entfernen, empfiehlt sich ein Verf., welches in der Kombination folgender Operationen besteht: 1. Verdrängung des flüssigen Lösungsmittels aus den

Extraktionsrückständen durch überhitzten Dampf des Lösungsmittels. — 2. Verdrängung des Lösungsmitteldampfes durch Wasserdampf bei solcher, eventuell durch Anwendung eines Vakuums regulierter Temperatur, daß sich flüssiges W. nicht verdichten kann. — War z. B. Schwefelkohlenstoff als Extraktionsmittel verwendet, so verdrängt man zunächst durch Einleiten von überhitzten, reinen Schwefelkohlenstoffdämpfen bei etwa 70° die letzten Reste des Lösungsmittels und läßt darauf unter einem Druck von ca. 180 mm Quecksilbersäule Wasserdampf einströmen, bis dieser als reines W. aus der Kühlvorrichtung abfließt. Eine Verdichtung des Wasserdampfes und eine Anfeuchtung der Extraktionsrückstände ist unter diesen Umständen ausgeschlossen, da eine solche unter einem Druck von 180 mm erst bei 65° stattfindet. (Patentbl. 15. 564. DRP. 75 318. 14/7. 92.)

E. Schaal, Feuerbach bei Stuttgart, *Herstellung von Harzsäureestern nach Patent Nr. 32 083*. Die Herstellung von Harzsäureestern kann außer nach den in dem Patente Nr. 32 083 genannten Methoden auch in der Weise geschehen, daß man die Harzsäuren des Kopal, des Animiharzes, der Koniferen (z. B. des Kolophoniums, Burgunder- u. Fichtenharzes), die Harzsäuren, die bei der Oxydation von Petroleum und der KW-Stoffe aus der Dest. der Braun- und Steinkohlen, des Schiefers u. des Torfes entstehen, sei es einzeln oder gemischt, schm. und der M. bei geeigneter Temperatur, gewöhnlich bei 180—210°, einen oder eine Mischung nachgeannter alkoholartiger Körper: Glycerin, Resorcin, Phenole, Kresole, Naphtole, Rohr-, Trauben- oder Fruchtzucker, langsam zusetzt, während gleichzeitig durch Anwendung eines bis unter $\frac{1}{2}$ Atmosphäre verminderten Druckes die sich bildenden Wasserdämpfe sofort entfernt werden; ein Zusatz von einigen Prozenten wasserentziehender Stoffe (z. B. Borsäure, saures schwefelsaures Natrium) erleichtert die Rk. sehr. Man kann auch die Harzsäuren zum A. zufließen lassen. Die so gewonnenen harten harzartigen Prodd. sind in Weingeist wenig, dagegen in Terpentinöl, Leinöl, Ä., Bzn. leicht löslich und können als wertvoller Ersatz der natürlichen Lackharze in bekannter Weise zu Lacken und Firnissen verarbeitet werden. Sollen diese harzartigen Körper einen höheren Grad der Härte erreichen, so werden sie, event. unter Mitverwendung eines Stromes indifferenten Gase und Dämpfe, bei gewöhnlichem oder vermindertem Druck der partiellen Dest. unterworfen zwecks Scheidung in überdestillierende weiche und in der Retorte zurückbleibende härtere Körper. (Patentbl. 15. 508. DRP. 75 119. 2/2. 90.)

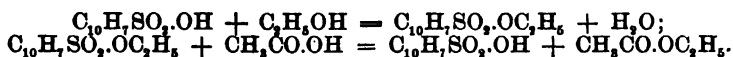
E. Schaal, Feuerbach bei Stuttgart, *Darstellung von Harzsäureestern*. Die Harzsäuren, welche in der durch das Reichsgerichtsurteil vom 27. Juni 1891 festgestellten Fassung des Patents Nr. 32 083 im Patentanspruch unter a. genannt sind: Kolophonium und feste Petrolsäuren, außerdem noch die Säuren des Kopal, des Animiharzes und des alkalilösl. Fichten- u. Burgunderharzes werden unter sich allein oder unter sich gemischt mit äquivalenten Mengen oder Mischungen von Phenol, Kresolen, Mannit, Rohr-, Trauben- oder Fruchtzucker, am besten in Verbindung mit Glycerin, durch Erhitzen auf ca. 180—280° bei erhöhtem Druck und entsprechender Entfernung des gebildeten Wasserdampfes oder bei gewöhnlichem Druck oder im Strome indifferenten Gase oder Dämpfe verbunden. Die Rk. wird zweckmäßig durch einen Zusatz eines wasserentziehenden Mittels (z. B. Borsäure) unterstützt. Die so gewonnenen Harze können direkt verwendet oder durch Waschen mit W. oder Soda-lösung gereinigt oder schließl. auch noch, wie im Patent Nr. 69 441 angegeben, durch fraktionierte Destillation mit oder ohne Luftverdünnung, event. unterstützt durch einen Strom indifferenten Gase oder Dämpfe, von weichen Anteilen befreit werden. Sollen diese harzartigen Körper zur Herstellung rasch trocknender Lacke verwendet werden, so wird ihnen ein Zusatz von ca. $\frac{1}{2}$ —2% Blei oder Manganpräparaten gegeben. (Patentbl. 15. 508. DRP. 75 126. 5/12. 91. — II. Zus.-Pat. zu 69 441. — Vgl. C. 93. II. 783.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Herstellung von Tetrabromkohlenstoff*. Diejenigen organischen Verbh., die, in konzentriert-alkalischer Lsg. mit Brom behandelt, Bromoform liefern, gehen direkt in Tetrabromkohlenstoff über, falls die Einw. des Broms in sehr verd. alkalischer Lsg. vorgenommen wird. Außer mit Aceton und den Substanzen, deren Überführbarkeit in Brom schon längst bekannt war, wurde die Darst. von Tetrabromkohlenstoff mit Erfolg ausgeführt mit Lävulinsäure, Acetessigsäure, Dehydracetsäure, Mesitonsäure und Mesityloxyd. (Patentbl. 15. 721. DRP. 76 362. 18/3. 93.)

Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh., Darstellung von Monoalkyl-m-amidophenolen aus m-Phenylenoxaminsäure. Eine technisch leicht und billig auszuführende Methode zur Herstellung von Monoalkyl-m-amidophenolen beruht auf der Alkylierung der m-Phenylenoxaminsäure, Verseifen der gebildeten alkylierten Oxaminsäuren und Umkochen der Diazoverbindungen der so entstandenen Monoalkyl-m-phenylendiamine. Man stellt zunächst durch Erhitzen der phenylenoxaminsauren Salze mit Halogenalkyl oder mit Alkylschwefelsäure bei Ggw. von Alkohol die monoalkylierten Oxaminsäuren des m-Phenylenoxamins dar und verseift diese nach dem Abdestillieren des Alkohols durch Kochen mit verd. Schwefelsäure; die so erhaltene saure Lsg. wird direkt unter Eiskühlung diazotiert und dann bis zum Aufhören der Stickstoffentwicklung erwärmt. Das gebildete Alkyl-m-amidophenol wird mittels Soda oder Kreide in Freiheit gesetzt. (Patentbl. 15. 747. DRP. 76 419. 24/11. 93.)

E. Merck, Darmstadt, Darstellung von o-Brom-, bezw. o-Chlorphenol aus hocherhitztem Phenol. o-Bromphenol und o-Chlorphenol bilden sich in reichlichen Mengen beim Einleiten von Bromdampf, bezw. Chlorgas in Phenol, welches auf 150–180° erhitzt ist. Man kann die so erhaltenen Rohprodukte einfach in der Weise reinigen, daß man sie teilweise mit Basen (Kali oder Natron) absättigt u. die reinen Halogenverbindungen mit Wasserdampf oder im Vakuum abdestilliert. Die Destillate geben beim Verschmelzen mit Ätznatron fast quantitativ Brenzkatechin. (Patentbl. 15. 785. DRP. 76 597. 25/1. 93.)

F. Kraft und A. Roos, Heidelberg, Darstellung von Säureestern mittels aromatischer Sulfosäuren. Das durch das Hauptpatent geschützte Verfahren zur Darstellung von Äthern mittels aromatischer Sulfosäuren läßt sich auch ausdehnen auf die Gewinnung von Säureestern, indem man Alkohole und Carbonsäuren (z. B. Essigsäure, Benzoesäure) gemeinschaftlich, am besten bei über 100° liegenden Temperaturen, auf solche Sulfosäuren, insbesondere der aromatischen Reihe, einwirken läßt, deren Beständigkeit sie hierzu geeignet macht (Benzolsulfosäure, -disulfosäure, p-Toluolsulfosäure, β-Naphtalinsulfosäure); hierbei bildet sich zunächst der Ester der Sulfosäure, welcher sich dann durch die anwesende Carbonsäure zu der Sulfosäure und dem Ester der angewendeten Carbonsäure umsetzt:



Hiernach können die Ester auch durch Einw. von Carbonsäuren auf die Ester von Sulfosäuren gewonnen werden.

Mit demselben Erfolge, wie die Carbonsäuren, lassen sich vermittels des beschriebenen Verfahrens auch Phenole und Naphtole ätherifizieren; beispielsweise erhält man aus dem Phenol und Methylalkohol unter Vermittelung der β-Naphtalinsulfosäure bei 120–140° das bei 155° siedende Anisol (C₆H₅.O.CH₃). (Patentbl. 15. 760. DRP. 76 574. 18/8. 93. — Zus.-Pat. zu 69 115. 30/8. 92. — Vgl. C. 93. II. 407.)

J. D. Riedel, Berlin, Darstellung von p-Phenetolcarbamid. Während man beim Erhitzen von p-Phenetidin mit Harnstoff stets nur sehr geringe Ausbeuten an p-Phenetolcarbamid erhalten kann, verläuft die Reaktion in Ggw. einer an den Harnstoff oder das Phenetidin gebundenen Säure (Salzsäure oder Salpetersäure) nahezu quantitativ. Am einfachsten kocht man salzsaures p-Phenetidin mit salzsaurem oder salpetersaurem Harnstoff, wobei man zweckmäßig einen Überschuß des letzteren anwendet, bis in der Flüssigkeit p-Phenetidin nicht mehr nachzuweisen ist. Das p-Phenetolcarbamid scheidet sich schon während des Kochens in farblosen Krystallen aus, während das Ammoniumnitrit gelöst bleibt. (Patentbl. 15. 785. DRP. 76 596. 30/10. 92. — Zus.-Pat. zu 63 485. 2/7. 91.)

Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin, Darstellung von Amidogujacol aus Nitroacet-o-anisidin. Wenn man das von MÜHLHAUSER (LIEBIG'S Ann. 207. 239) beschriebene und aus dem Acet-o-anisidin leicht darstellbare Nitroacet-o-anisidin mit Alkalien kocht, so bildet sich unter Verseifung und Entweichen von Ammoniak in kurzer Zeit das in konzentrierten Alkalien schwer lösliche Alkalisalz des Nitroguajacols. Dieses Nitroguajacol wird durch Reduktionsmittel, z. B.

durch Zinn und Salzsäure, in das Amidogujacol übergeführt. Die Base schmilzt unter Zers. bei 184° und löst sich in k. W. schwer. Der Schmelz- u. Zersetzungspunkt des salzsauren Salzes liegt bei 242°. Das Amidogujacol, bezw. dessen Salze, sind zur Herstellung von Farbstoffen und Arzneimitteln bestimmt. (Patentbl. 15. 785. DRP. 76 771. 11/8. 93.)

J. D. Riedel, Berlin, Darstellung von β -Phenetidylcrotonsäureäthylester. Der β -Phenetidylcrotonsäureester entsteht beim Vermischen der molekularen Mengen von Acetessigester und p-Phenetidin, wobei sich unter Erwärmung und Trübung des Gemenges Wasser abscheidet.

Der p-Phenetidylcrotonsäureäthylester bildet eine weisse, glänzende, blätterige, aus spiessigen Krystallen bestehende Krystallmasse. Er schmilzt konstant bei 52,5 bis 53°, löst sich nicht in W., ist löslich in A., Methylalkohol und sehr leicht in Ä. Der β -Phenetidylcrotonsäureäthylester ist für therapeutische Anwendung in Aussicht genommen. (Patentbl. 15. 785. DRP. 76 798. 26/1.)

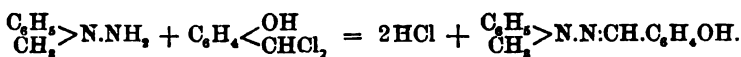
Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin, Darstellung aromatischer p-Sulfoderivate des Protokatechualdehyds. Aromatische p-Sulfoderivate des Protokatechualdehyds vom Typus des p-Benzolsulfoprotokatechualdehyds:

$$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{cases} \text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{OH} \\ \text{CHO} \end{cases}$$
 werden erhalten durch Einwirkung eines Moleküls eines aromatischen Sulfonylhalogenids (z. B. Benzolsulfochlorid, o-, m-, p-Toluolsulfochlorid, α -, β -Naphthalinsulfochlorid) auf ein Molekül Protokatechualdehyd bei Gegenwart einer die entstandene Säure bindenden Substanz (Alkalihydrat, Erdalkalihydrat, Alkalicarbonat, Alkaliphosphat), und zwar in alkoholischer oder wässriger Leg., bei gewöhnlicher oder erhöhter Temperatur. Hierbei bilden sich neben den p-Sulfoderivaten um so mehr m-Sulfoderivate, je höher die Temperatur bei der Reaktion steigt, und in je konzentrierter Leg. man arbeitet; ihre Trennung geschieht am zweckmässigsten auf Grund der verschiedenen Löslichkeit der Barytsalze. Der p-Benzolsulfoprotokatechualdehyd krystallisiert aus Toluol in sternförmig gruppierten spiessigen Krystallen, die gegen 110° schmelzen. (Patentbl. 15. 748. DRP. 76 493. 3/11. 93.)

Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin, Darstellung von Salicylsäure. Statt durch einen Überschuss an Pottasche, wie nach dem Verfahren des Patents Nr. 73 279, wird die feine Verteilung der Reaktionsmasse nach dem vorliegenden Verfahren durch einen Zusatz von Kieselguhr bewirkt und nur so viel Pottasche angewendet wird, als zur Vollendung der Reaktion notwendig ist, d. h. ein Molekül Pottasche auf zwei Moleküle Phenol. Die Einwirkung der Kohlensäure auf das Gemenge von Pottasche, Phenol und Kieselguhr vollzieht sich am vorteilhaftesten bei einer zwischen 120 u. 160° liegenden Temperatur. Die Salicylsäure fällt nachher beim Ansäuern direkt rein, da Kieselguhr etwaige Verunreinigungen zurückhält. (Patentbl. 15. 747. DRP. 76 441. 9/11. 93.)

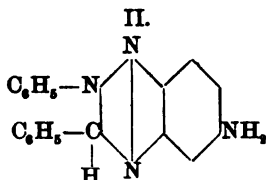
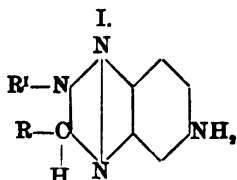
B. Finkelstein, Leipzig-Lindenau, Darstellung einer borsäurehaltigen Gerbsäureverbindung. Die borsäurehaltige Gerbsäureverbindung verhält sich in wässriger Lösung, besonders nach Säurezusatz, wie Tannin, an dessen Stelle sie daher in der Technik Verwendung finden kann. Man erhält sie durch Fällen einer alkoholischen Gerbsäureleg. mit einem borsäurehaltigen Alkali. Das Verfahren lässt sich auch benutzen, um aus gerbstoffhaltigen Rohmaterialien Gerbsäure zu gewinnen, indem man das ausgefallene Bortannin mittels Säuren zersetzt. (Patentbl. 15. 700. DRP. 76 132. 21/3. 93.)

I. Boos, Frankfurt a. M., Kondensation von as-alkylsubstituierten Phenylhydrazinen mit o-Oxybenzalchlorid, -bromid oder -jodid. Das Verfahren des Hauptpatentes Nr. 68 176, bezw. des Zusatzpatentes Nr. 74 691 kann auch dahin abgeändert werden, dass man die daselbst genannten as-alkylsubstituierten Phenylhydrazine, as-Methylphenylhydrazin, as-Äthylphenylhydrazin, as-Isopropylphenylhydrazin, as-Isobutylphenylhydrazin, as-Amylphenylhydrazin u. as-Benzylphenylhydrazin, statt auf Salicylaldehyd auf o-Oxybenzalchlorid, -bromid oder -jodid direkt oder gelöst in Alkohol, Äther oder dergl. einwirken lässt:



(Patentbl. 15. 680. DRP. 76 248. 6/8. 92. — II. Zus.-Pat. zu 68 176. 28/7. 91. — Vgl. C. 93. II. 128 u. I. Zus.-Pat. zu 74 691. — Vgl. C. 94. II. 183.)

Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin, Darstellung von Amido-triazinen aus Chrysoïdinen durch Aldehyde. Nach GOLDSCHMIDT entstehen durch Einw. von Aldehyden auf o-Amidoazoverbindungen aus drei Kohlenstoff- und drei Stickstoffatomen bestehende Ringkörper. Wird diese Reaktion auf eine Körperklasse angewendet, deren Repräsentanten dadurch charakterisiert sind, daß sie neben der o-Amidoazogruppe noch eine weitere Amidogruppe enthalten, nämlich auf die Chrysoïdine (d. h. diejenigen Produkte, welche durch Einwirkung der Diazoverbindungen von Aminen oder deren Sulfo- u. Carbonsäuren auf m-Diamine entstehen), so bilden sich farblose Basen (I.), die durch ihre große Beständigkeit gegen Säuren u. Alkalien ausgezeichnet sind, selbst beim Erhitzen mit konzentrierter Mineralsäure unter Druck auf 170—180° unverändert bleiben und sich leicht in Diazoverbindungen überführen



lassen. Durch Sulfurierung werden sie in Sulfosäuren verwandelt, die sich gleichfalls diazotieren und kuppeln lassen, von denen aber einige noch die Eigenschaft besitzen, stark süß zu schmecken. Aus Chrysoïdin (salzsaures Salz des Diamidoazobenzols) und Benzaldehyd erhält man so eine in kleinen Nadeln, vom F. 230°, krystallisierende Base (II.), deren Sulfurierung je nach den besonderen Bedingungen entweder zu einer Mono- oder einer Disulfosäure führt. Auch Aldehyde der Fettreihe führen zu ähnlichen Produkten. (Patentbl. 15. 747. DRP. 76 491. 17/10. 93.)

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., Darstellung von Salzen einer stickstofffreien, jodhaltigen aromatischen Base. Durch Einwirkung von konz. Schwefelsäure auf das nach den Angaben von WILLGERODT hergestellte Jodosobenzol und Verdünnen mit W. unter guter Kühlung erhält man in Lsg. eine stickstofffreie, jodhaltige Base, die nur in wss. Lsg. bekannt ist und beim Aufbewahren oder Erwärmen der letzteren sich völlig zersetzt. Durch Fällung mit den entsprechenden Alkalisalzen erhält man aus der schwefelsauren Lsg. das Jodid, Chlorid, Bromid, Chromat etc. der Base. Das Jodid, $\text{C}_{11}\text{H}_7\text{J} = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{J} > \text{J}-\text{J}$, ist ein hellgelbes, in W. und den meisten Lösungsmitteln unl. Pulver, welches, durch Silberoxyd zerlegt, eine in W. ll., stark alkalisch reagierende Base liefert. Das Bromid, $\text{C}_{11}\text{H}_7\text{Br}$, ist ein ganz schwach gelblicher, das Chlorid, $\text{C}_{11}\text{H}_7\text{Cl}$, ein völlig weißer Nd. (Patentbl. 15. 721. DRP. 76 349. 23/12. 93.)

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., Darstellung von α -Naphtol aus α -Naphtylamin. Bei der Darst. von α -Naphtol aus α -Naphtylamin lassen sich die im Hauptpatent angeführten Säuren mit dem gleichen Erfolg durch Phosphorsäure, saure schwefelsaure Salze, sowie auch durch wss. Lsgg. von Chlorzink und Chloraluminium ersetzen. Das Verf. schließt sich im übrigen eng an dasjenige des Hauptpatentes an. (Patentbl. 15. 785. DRP. 76 595. 31/8. 92. — Zus.-Pat. zu 74 879. 12/7. 92.; vgl. C. 94. II. 351.)

K. Oehler, Anilin- und Anilinfarbenfabrik, Offenbach a. M., Darstellung der $\alpha_1\beta_1$ - und $\alpha_1\beta_1$ -Chlornaphtalinsulfosäure. Während beim Sulfurieren des α -Chlornaphtalins bisher nur die $\alpha_1\alpha_1$ - und $\alpha_1\alpha_2$ -Chlornaphtalinsulfosäuren erhalten wurden, gelingt es, durch Erwärmen von 1 Tl. α -Chlornaphtalin mit 1—1½ Tln. Schwefels. von 66° auf 160—170° ein Gemenge von $\alpha_1\beta_1$ - und $\alpha_1\beta_2$ -Chlornaphtalinsulfosäure darzustellen. Die Säuren lassen sich aus der Reaktionsmasse durch fraktionierte

Krystallisation der Kalisalze in bekannter Weise trennen. Die Säuren können nach verschiedener Richtung hin verwendet werden, so z. B. zur Darst. der entsprechenden Naphtol- u. Naphtylaminsulfosäuren durch Verschmelzen mit Alkali, bezw. Ammoniak oder zur Gewinnung von Naphtoldisulfosäuren durch Sulfieren und Verschmelzen der gebildeten Chlornaphtalindisulfosäuren mit Alkalien. (Patentbl. 15. 721. DRP. 76 396. 21/12. 93.)

Farbenfabriken vormals F. Bayer & Co., Elberfeld, Darstellung von zweifach substituierten m-Naphtylendiaminsulfosäuren. Ersetzt man in dem Verf. des Hauptpatentes die dort verwendeten Naphtylamin-m-sulfosäuren durch die α_1 -Naphtylamin- $\beta_2\beta_3$ -disulfosäure, sowie die α_1 -Naphtylamin- $\beta_2\beta_4$ -disulfosäure, so gelangt man ebenfalls zu Derivaten des durch aromatische Alkyle zweifach, und zwar symmetrisch substituierten m-($\alpha_1\beta_2$)-Naphtylendiamins. An Stelle des Anilins und der Anilinsalze können andere aromatische Amine, z. B. p-Toluidin und p-Toluidinsalz, Verwendung finden. Die so erhaltenen Säuren, die Diphenyl-(Di-p-tolyl)- $\alpha_1\beta_2$ -naphtylendiamin- β_3 -sulfosäure u. Diphenyl-(Di-p-tolyl)- $\alpha_1\beta_2$ -naphtylendiamin- β_4 -sulfosäure, sind in W., selbst in h., fast unl., ebenso in A. Ihre Natronsalze sind ill. in W. u. lassen sich durch Kochsalz aussalzen. In A. l. sich die Natronsalze ebenfalls leicht auf; die alkoh. Lsgg. zeigen eine intensive blaue Fluoreszenz. (Patentbl. 15. 722. DRP. 76 414. 8/6. 93. — Zus.-Pat. zu 75 296. 12/4. 93. — C. 94. II. 575.)

Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin, Darstellung von m-Oxydiphenylaminsulfosäure. Durch Erwärmen von m-Oxydiphenylamin mit 2 $\frac{1}{2}$ Teilen 66-gräd. Schwefelsäure im Wasserbade erhält man eine m-Oxydiphenylaminmonosulfosäure, die sich beim Eingießen der Reaktionsmasse in Eiswasser direkt in körniger Form abscheidet. Die freie Säure ist in reinem W. zll.; aus konz. Lsgg. ihrer Salze wird sie durch Säurezusatz nach einigem Stehen ausgeschieden. Die Kalium- und Natriumsalze krystallisieren leicht und sind in Ggw. von Salzen — Kochsalz, Soda — schwer löslich. Durch Einw. von salpetriger Säure in saurer Lsg. entsteht ein Nitrosoderivat, welches gechromte Wolle braun färbt. Die Säure soll zur Darstellung von Farbstoffen dienen; sie unterscheidet sich von der bekannten isomeren Säure dadurch, daß man mittels derselben wertvolle Farbstoffe der Rhodamingruppe herstellen kann, während die Bildung solcher Produkte mittels der Sulfosäure des p-Oxydiphenylamins nicht möglich ist. (Patentbl. 15. 722. DRP. 76 415. 21/6. 93.)

Société anonyme des Matières colorantes et produits chimiques de St. Denis, Paris, Darstellung von Anthracendisulfosäure. Die in dem ersten Zus.-Pat. Nr. 73 961 beschriebene Anthracen- β -disulfosäure kann man als Hauptprodukt gewinnen, wenn das in dem Hauptpatent beschriebene Verfahren insofern abgeändert wird, als die Sulfurierung des Anthracens mit 4—5 Tln. Schwefelsäure von schwacher Konzentration erfolgt. Das Reaktionsprod. behandelt man, wie im ersten Zusatzpatent angegeben. (Patentbl. 15. 680. DRP. 76 280. 24/11. 93. — II. Zus.-Pat. zu 72 226. 31/1. 93. — Vgl. C. 94. I. 704. und I. Zus.-Pat. zu 73 961. — Vgl. C. 94. I. 1167.)

Alfred Fischesser & Co., Lutterbach, Darstellung der α_1 -Naphtylamin- $\alpha_2\beta_2\beta_3$ -trisulfosäure aus α_1 -Nitronaphtalin- $\alpha_2\beta_2$ -disulfosäure mittels Sulfiten. Beim Behandeln gewisser Nitronaphtalinsulfosäuren mit schwefligsauren Salzen erfolgt neben der Reduktion der Nitrogruppe zugleich der Eintritt einer Sulfogruppe in den Naphtalin-kern; man erhält so z. B. bei der Behandlung von α_1 -Nitronaphtalin- $\alpha_2\beta_2$ -disulfosäure mit einer konz. Lsg. der 1 $\frac{1}{2}$ -fachen Menge Natriumbisulfid die α_1 -Naphtylamin- $\alpha_2\beta_2\beta_3$ -trisulfosäure des Patents Nr. 56 058. (Pbl. 15. 747. DRP. 77 438. 22/8. 93.)

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., Darstellung von Ecgoninalkylester. Die sog. Nebenalkaloide der Cocapflanze werden unter Benützung der Verf. des Patents Nr. 47 602 mit einer alkoh. Lsg. einer Mineralsäure gekocht. Es entsteht dabei unter Abscheidung von Benzoesäure und anderen Säuren, bezw. deren Ester der Ecgoninester (z. B. unter Benützung der methylalkoh. Lsg. einer Säure der Ecgoninmethylester), der durch Behandlung mit Benzoylchlorid oder Benzoesäureanhydrid leicht in Cocain übergeführt werden kann. (Pbl. 15. 747. DRP. 76 433. 22/2. 93.)

Schluss der Redaktion: den 6. Nov. 1894.

Grundzüge der Chemie.

Methodisch bearbeitet

von

Prof. Dr. Rudolf Arendt.

Mit einer systematischen Übersicht der wichtigsten Mineralien und Gesteine und 180 Figuren im Text.

Fünfte, vermehrte und verbesserte Auflage.

1894. M 2.40.

Anorganische Chemie in Grundzügen.

Methodisch bearbeitet

von

Prof. Dr. Rudolf Arendt.

Mit einer systematischen Übersicht der wichtigsten Mineralien und Gesteine und 150 Figuren im Text.

Sonderabdruck nach des Verfassers „Grundzügen der Chemie“, fünfte Auflage.

Zweite, vermehrte und verbesserte Auflage.

1894. M 1.60.

Leitfaden

für den

Unterricht in der Chemie.

Methodisch bearbeitet

von

Prof. Dr. Rudolf Arendt.

Vierte, verbesserte und vermehrte Auflage.

Mit 85 Abbildungen im Text.

1892. M —.80.

Technik der Experimentalchemie.

Anleitung zur Ausführung chemischer Experimente für Lehrer und Studierende sowie zum Selbstunterricht.

Von

Prof. Dr. Rudolf Arendt.

Zweite, umgearbeitete Auflage.

Ein Band mit 780 Abbildungen und einer Figurentafel.

1892. Preis M 20.—, gebunden M 22.50.

(Auch zu beziehen in 10 Lieferungen zum Preise von je M 2.—.)

Platinschmelze und Platinaffinerie

der Tentelew'schen chemischen Fabrik bei St. Petersburg. [140]
Chemisch reines Platin in Barren, Blech, Draht (hart oder weich), Tiegel, Schalen
Konzentrationsgefäße für Schwefelsäure und sonstige Geräte, auch nach Zeichnung.
Platinbruch wird in Zahlung genommen. — Adresse:

Tentelew'sche chemische Fabrik, St. Petersburg.

Analytische [169]
Waagen und Gewichte
empfiehlt billigst
Aug. Degenhardt,
Cassel, Jordanstr. 2.

VON PONCET, GLASHÜTTEN WERKE,
Berlin S.O., Köpnickerstrasse 54.



Fabrik und Lager
aller

**Gefäße und
Gerätschaften**

für chem. pharmac.
Zwecke,

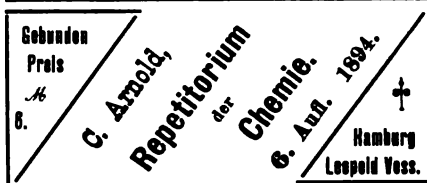
desgl. Schau- und
Verpackungsgefäße

für Chemikalien, Drogen,
Parfumerie etc.

Neu Filtrirtrichter mit Innenrippen,
sehr praktisch. [99]

Preisverzeichnisse gratis und franko.

Mit Register über ca. 5000 Artikel



Kurzes chemisches Handwörterbuch.

Deutsches Schwamm-Import-Haus
J. Lorenz, Offenbach a. M.
Billigste und reellste Be-
zugsquelle in Schwämmen
jeder Art. [158]
Muster-Sortimente 5-100 Mark.

Japanlackfarbe,
peinture brillante du Japon,
schützt Holz und Metalle gegen atmo-
sphärische Einflüsse besser als Ölanstrich
oder Lacküberzug. [113]
Societät Molijn & Co., Rotterdam.

Jute-Sackband,
4fach bis 6fach à 60 Pf. per Kilogr., 8 fach
bis 11 fach à 65 Pf. per Kilogr.

Sackcordon,
gute, starke Qualität à 75 Pf. per Kilogr.

Plombenschnur
zum Zubinden der Säcke, welche plom-
biert werden sollen, à 100 Pf. per Kilogr.

Näh-Bindfaden
zum Zunähen der Säcke à 110 Pf. per
Kilogr. liefern als Spezialität [138]

Brüder Holtschmidt,
Braunschweig. 67.

Verlag von **Leopold Voss in Hamburg, Hohe Bleichen 34.**

Handbuch der organischen Chemie.

Von

Dr. F. Beilstein,

Mitglied der Kaiserlichen Akademie der Wissenschaften zu St. Petersburg,
Professor der Chemie am Technologischen Institut daselbst.

Dritte Auflage.

In Lieferungen zum Preise von je **M. 1.80.** (Zuletzt erschienen Lieferung 39.)

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Central-Blatt.

Vollständiges Repertorium
für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie.

Redaktion: Professor Dr. Rudolf Arendt
in Leipzig-Gohlis, Sidonienstrasse 7, I.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Dr. G. BODLÄNDER in Clausthal i/H. — Dr. E. FROMM in Freiburg i. B. — Dr. HEFELMANN in Dresden. — Prof. Dr. JANOEK in Agram. — Dr. RICH. JOS. MEYER in Berlin. — Dr. F. MUHLERT in Prag. — Prof. Dr. W. NERNST in Göttingen. — Prof. Dr. F. NIES in Hohenheim. — Prof. Dr. R. SACHSSE in Leipzig. — Dr. A. SAUER in Heidelberg. — Dr. V. WACHTER in Nördlingen. — Dr. A. WIHTOL in St. Petersburg.

Verlag von LEOPOLD VOSS in HAMBURG, Hohe Bleichen 34.

LXV. Jahrgang (IV. Folge. VI. Jahrgang) Band II.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände.

Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben. Preis des Bandes 30 Mark.

Inhalt: Organische Chemie. Ernst Bryk, Über die Einwirkung von Jod und Kalilauge auf Harnsäure 889. — Max Bamberger, Zur Kenntnis der Überwallungsharze 889.

Medizinische Chemie. W. Kollé, Über die Dauer des Vorkommens von Cholera-vibriolen in den Dejekten von Cholera-erkrankten 890. — Freiherr von Dungern, Über die Hemmung der Milzbrandinfektion durch Friedländer'sche Bakterien im Kaninchen-organismus 890. — K. Bohland, Über den Einfluss der Lävulose auf die Traubenzucker-ausscheidung bei Diabetes etc. 890. — W. Weintraud, Die Ausscheidung von Aceton, Diacetsäure und β -Oxybuttersäure beim Diabetes mellitus 891. — E. Roux u. L. Martin, Beitrag zum Studium der Diphtherie 892. — G. A. Smirnow, Über die Behandlung der Diphtherie mit Antitoxinen, die ohne Vermittelung des tierischen Organismus darstellbar sind 892. — G. Klemperer, Über die elektrolytische Abschwächung virulenter Bakterien-kulturen etc. 893. — Yersin, Die Bubonenpest in Hong-Kong 893. — Grawitz, Lysidin, ein neues Gichtheilmittel 893.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie. K. B. Lehmann, Hygienische Studien über Mehl und Brot 894. — Alexander Wolffin, Hygienische Studien über Mehl und Brot 895. — Balland, Mehle 895. — Alfred H. Allen, Über fremde Mineralsubstanzen im Handelsingwer 896. — O. Heubner, Über Kuhmilch als Säuglingsnahrung 896.

Analytische Chemie. G. Neumann, Quantitative Analyse von Schwermetallen etc. 897. — M. Weibull, Über Untersuchung von Sammelpuben von Milch 897. — W. A. Noyes und W. N. Blinks, Bestimmung von Benzol in Leuchtgas 897. — W. H. Beal, Bestimmung der flüchtigen und unlöslichen Säuren in Butterfett 898. — Ernst Beckmann, Bestimmung von Gelatine und Eiweiß neben Pepton 898. — R. Kayser, Über die Verwendung der Kapillaranalyse bei den Untersuchungen des Safrans 898. — Schimmel & Co., Beiträge zur quantitativen Bestimmung einiger Bestandteile der ätherischen Öle 899. — A. Lobry de Bruyn, Zur Untersuchung von Kautschukgegenständen 899. — L. Medicus, Die Methoden der Unters. und die Beurteilung der Kaffeesurrogate 900. — H. Trillich, Die Methoden der Unters. und die Beurteilung der Kaffeesurrogate 900. — P. Lohmann, Über Chlorbestimmungsmethoden im Wollfett 901. — R. Benedikt, Über Chlorbestimmungsmethoden im Wollfett 902.

Technische Chemie. G. Lunge und W. Abenius, Über die Zerstörung der Salpetersäure etc. 902. — Georg Lasche, Der Lunge-Rohrmann'sche Plattenturm etc. 902. — G. Lunge, Über Kondensation von Salzsäure etc. 903. — Chas. O. Curtman,

Über Beschaffenheit des Kaliumjodids Marke U. S. P. 904. — V. Panaotović, Reinigung des Salpeters von Perchlorat 904. — Joseph Heibling, Fabrikation von Thonerde aus Thonen 904. — Seyd, Lötwasser 905. — Mayan, Glasvergoldung 905. — A. Gawalowski, Komplette Analyse eines Weißweines etc. 905. — A. Maitre, Dattelweine etc. 906. — T. E. Thorpe, J. J. Hummel, W. H. Perkin, W. J. Russell, W. Abney, W. Stroud u. R. Meldola, Die Einwirkung des Lichtes auf gefärbte Stoffe 906. — W. Vaubel, Verhalten der Triphenylmethanfarbstoffe gegen naszierendes Brom 907; Zur Kenntniss des Säurefuchsin 907. — A. Herran und Brice Bruneau, Herstellung gefärbter Ölfarben 907. — Gebr. Lumière und Seyewetz, Über eine neue Klasse von Entwicklern 907. — R. Ed. Liesegang, Das latente Bild 907. — Ferd. Fischer, Kohlenunters. 908. — W. A. Noyes, W. M. Blinks u. A. V. H. Mory, Ölglas 908. — Bunte, Über die Bildung von Naphtalin etc. bei der Leuchtgasfabrikation 909. — Carl Brendel, Bestimmung des Heizwerthes der Brennmaterien etc. 909. — Fettsäuregehalt der Seifen 910. — O. Aschan und Edv. Hjelt, Über finnländisches Terpentinöl 910.

Patente 910.

Namenregister.

Abenius, W. 902.	Bryk, E. 889.	Lasche, G. 902.	Perkin, W. H. 906.
Abney, W. 906.	Bunte 909.	Lehmann, K. B. 894.	Roux, E. 892.
Allen, A. H. 896.	Curtman, C. O. 904.	Liesegang, R. E. 907.	Russel, W. J. 906.
Aschan, O. 910.	Dungen, Frhr. v. 890.	Lohmann, P. 901.	Schimmel & Co. 899.
Balland 895.	Fischer, F. 908.	Lumière, Gebr. 907.	Seyd 905.
Bamberger, M. 889.	Gawalowski, A. 905.	Lunge, G. 902. 903.	Seyewetz 907.
Beal, W. H. 898.	Grawitz 893.	Maitre, A. 906.	Smirnow, G. A. 892.
Beckmann, E. 898.	Heibling, J. 904.	Martin, L. 892.	Stroud, W. 906.
Benedikt, R. 902.	Herran, A. 907.	Mayan 905.	Thorpe, T. E. 906.
Blinks, W. N. 897.	Heubner, O. 896.	Medicus, L. 900.	Trillich, H. 900.
908.	Hjelt, E. 910.	Meldola, R. 906.	Vaubel, W. 907.
Bohland, K. 890.	Hummel, J. J. 906.	Mory, A. V. H. 908.	Weibull, M. 897.
Brendel, C. 909.	Kayser, R. 898.	Neumann, G. 897.	Weintraud, W. 891.
Bruneau, B. 907.	Klempere, G. 893.	Noyes, W. A. 897. 908.	Wolffin, A. 895.
Bruyn, A. L. de 899.	Kolle, W. 890.	Panaotović, V. 904.	Yersin 893.

**Allgemeine Inseraten-Annahme
bei Rudolf Mosse
Annoncen-Expedition
für sämtliche Zeitungen
Deutschlands u. d. Auslandes.**

Hamburg, Berlin, Breslau, Chemnitz, Köln a. Rh., Dresden, Frankfurt a. M., Leipzig, Magdeburg, Mannheim, München, Nürnberg, Prag, Stuttgart, Wien, Zürich, London.

Anzeigen.

**Insertions-Gebühren
für die**

**60 mm breite Petitzeile
20 Pfennige.**

Analytische [169]

Waagen und Gewichte

empfehlen billigst

Aug. Degenhardt,

Cassel, Jordanstr. 2.

Jute-Sackband,

4fach bis 6fach à 60 Pf. per Kilogr., 8fach
bis 11fach à 65 Pf. per Kilogr.

Sackcordel,

gute, starke Qualität à 75 Pf. per Kilogr.

Plombenschnur

zum Zubinden der Säcke, welche plom-
biert werden sollen, à 100 Pf. per Kilogr.

Näh-Bindfaden

zum Zunähen der Säcke à 110 Pf. per
Kilogr. liefern als Spezialität [198]

Brüder Holtschmidt,

Braunschweig. 67.

Japanlackfarbe,

peinture brillante du Japon,
schützt Holz und Metalle gegen atmo-
sphärische Einflüsse besser als Ölanstrich
oder Lacküberzug. [113]

Societät Molijn & Co., Rotterdam.

Arnold: Repetitorium der Chemie.

6. Aufl. 1894. 6 Mark.

Deutsches Schwamm-Import-Haus

J. Lorenz, Offenbach a. M.

Billigste und reellste Be-
zugsquelle in Schwämmen
jeder Art. [158]

Muster-Sortimente 5-100 Mark.

Chemisches Central-Blatt.

1894 Band II.

Nr. 22.

28. November.

Organische Chemie.

Ernst Bryk, *Über die Einwirkung von Jod und Kalilauge auf Harnsäure*. KREIDL hat auf die Oxydation der Harnsäure mit Jod und Kalilauge eine titrimetrische Bestimmung derselben gegründet (94. I. 115). Vf. hat versucht, die hierbei entstehenden Oxydationsprodd. zu isolieren. Nach seinen Verss. hängt die Wirkung des Jods auf alkalische Harnsäurelösungen stark von den Mengen der in Rk. tretenden Komponenten u. außerdem von der Temperatur ab. 1. Wird nur wenig überschüssige KOH angewandt, so daß wenig mehr als 2 Mol. vorhanden sind, so entsteht in der Kälte ein in W. unl. Körper, dessen Zus. von derjenigen der Harnsäure stark abweicht, und dessen Sauerstoffgehalt weit höher ist; in der Wärme (60 bis 70°) entsteht neben CO_2 u. NH_3 nur saures harnsaures Kalium. 2. Läßt man das Verhältnis 4 Mol. KOH : 2 Mol. Jod : 1 Mol. Harnsäure obwalten, so bildet sich Allantoin (40–50%) und CO_2 . (Monatshefte f. Chem. 1894. 519–29. 15/10. [12/6.]. Wien. Lab. d. Prof. LIEBEN.) MEYER.

Max Bamberger, *Zur Kenntnis der Überwallungsharze*. (Zweite Abhandlung.) Verfasser hatte in dem von J. WIESNER aufgefundenen Überwallungsharz der Schwarzföhre (*Pinus Laricio* Poir.) ca. 4% Kaffeesäure, ca. 1% Ferulasäure, sowie geringe Mengen von Vanillin nachgewiesen. Weitere Unterss. ergaben, daß sich das Harz in ein in Ä. l. α - u. ein in Ä. unl. β -Harz zerlegen läßt. Beide Harze sind in reinem Zustande rötlichweiße amorphe Pulver, l. in verd. Kalilauge. Die Methylzahl des α -Harzes ist 33, die des β -Harzes 62. Löst man das α -Harz in A. u. fügt festes Ätzkali zu, so entsteht ein Brei von Krystallen, welche, mit A. gewaschen u. wiederholt aus wss. Lsg. mit Ätzkali ausgefällt, blendend weiß erhalten werden; es ist dies das Kaliumsalz des *Pinoresinols*, welches aus der auf 3–4° abgekühlten Lsg. des ersteren mit HCl als weißes Pulver gefällt wird, das sich in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht, in W. u. Petroleumäther sehr wenig löst; aus verd. A. kristallisiertes in dicken Drusen, F. 80–90°; in konz. Schwefelsäure löst es sich mit intensiv roter Farbe. Aus Analysen u. Molekulargewichtsbestimmung (kryoskopisch) ergibt sich die Formel $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_6$, welche nach der Methoxybestimmung nach ZEISEL, sowie nach dem Resultate der Acydlisierung u. Esterifizierung in $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{O}_6(\text{OH})_2(\text{OCH}_3)_2$ aufzulösen ist. Die Substanz addiert zwei Atome Jod. Mit Eisenchlorid in alkoh. Lsg. tritt eine grüne Färbung auf, die wieder verschwindet; in wss. Lsg. entsteht ein schmutzigweißer Nd.; Bleiacetat erzeugt einen weißen Nd. *Pinoresinolkalium*. Zur Darst. desselben ist es nicht notwendig, das Überwallungsharz zuerst in α - und β -Harz zu zerlegen. Zus.: $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_6\text{K}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$; mit Chlorcalcium giebt die wss. Lsg. einen weißen Nd. $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_6\text{Ca}$, mit Silbernitrat einen gelben Nd. Ein Hydrazon oder Oxim konnte nicht erhalten werden. *Acetylpinoresinol*, $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{O}_6(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2(\text{CH}_3)_2$, feine weiße Nadeln aus Eg., F. 164°. *Benzoylpinoresinol*, $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{O}_6(\text{C}_7\text{H}_5\text{O})_2(\text{CH}_3)_2$, kurze Prismen aus Eg., F. 160°. *Dimethylpinoresinol*, $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{O}_6(\text{CH}_3)_4$, perlmutterglänzende Blättchen aus A., F. 94°; sl. in Bzl. — Durch Reduktion des Pinoresinols mit Natriumamalgam wurde ein weißes Hydroprodukt erhalten, welches sich in A. leicht, in W. wenig löst.

Aus den Mutterlaugen der Bereitung des Pinoresinolkaliums läßt sich mit Salzsäure noch ein gelbes Harz mit gerbstoffartigen Eigenschaften gewinnen.

Es scheint, daß das Pinoresinol zum größten Teile als solches frei im Überwallungsharze vorhanden ist und nicht an Kaffeesäure u. Ferulasäure gebunden, da bei der Verseifung des von den freien Säuren befreiten Harzes nur sehr geringe Mengen einer Säure entstanden, deren Rk. allerdings auf Kaffees. weisen. (Monatshefte f. Chemie 1894. 505—18. 15/10. [12/6.*]. Wien. k. k. techn. Hochsch. Lab. f. allgem. u. anal. Ch.)

MEYER.

Medizinische Chemie.

W. Kelle, Über die Dauer des Vorkommens von Cholerastririonen in den Dejekten von Choleraerkrankten. Von den untersuchten Fällen (50) beherrschten nur zwei Personen nachweisbar die Infektionserreger weniger als eine Woche, bei allen übrigen waren sie mehrere Wochen aufzufinden, sogar in den breiigen Exkrementen einer Person am 48. Krankheitstage. Diese Thatsachen sind für die Ätiologie der Cholera von sehr großer Bedeutung. Wenn ein Mensch mehrere Wochen lang die Cholerastririonen mit sich herumträgt, so kann er während dieser Zeit den Infektionsstoff weite Strecken, die er event. durchreist, verschleppen, und so können an Orten und zu Zeiten Cholerafälle auftreten, die weit entfernt von einem Choleraherde liegen, ohne daß man den Träger der Seuche erkennt. Die Unterss. des Vf. in Verb. mit der Thatsache, daß scheinbar leicht infizierte Personen äußerlich eine Infektion nicht merken lassen, bei denen aber die Keime in den geformten Dejekten vorhanden sind, erklären, wie weit die Verbreitung des Cholerakeimes von einem einzigen Choleraerkrankten sich ausdehnen kann. (Z. Hyg. 18. 42—50. Berlin. Inst. f. Infektionskrankheiten.)

PROSKAUER.

Freiherr von Dungern, Über die Hemmung der Milzbrandinfektion durch Friedländer'sche Bakterien im Kaninchenorganismus. Die FRIEDLÄNDER'schen Kapselbacillen hemmen die Milzbrandinfektion, sobald sie sich an der Infektionsstelle befinden; die Milzbrandbacillen gehen unter dem Einfluß der FRIEDLÄNDER'schen Bakterien zu Grunde, wogegen die sterilisierte Kapselbacillenkultur nur wenig auf Milzbrand einwirkt. (Z. Hyg. 18. 177—206. METSCHNIKOFF's Lab. Inst. PASTEUR.)

PROSKAUER.

K. Bohland, Über den Einfluß der Lävulose auf die Traubenzuckerausscheidung bei Diabetes und über einige gegen denselben empfohlene Arzneimitteln. Bei Kranken mit schwerer Diabetesform fand Vf. jedesmal nach der Einfuhr von selbst sehr geringen Dosen Lävulose eine Erhöhung des ausgeschiedenen Traubenzuckers, welche ebensoviel betrug, als die Menge der zugeführten Lävulose, weil die letztere wohl völlig unverbraucht blieb und als Traubenzucker zur Ausscheidung gelangte. Das Verhalten der Harnmenge u. des ausgeschiedenen N ist an diesen Tagen inkonstant und nimmt nicht gleichmäßig mit der Erhöhung der Zuckerausscheidung zu. Bei einem Fall von leichtem Diabetes verursachten Dosen von 20—40 g Lävulose keine Steigerung der Traubenzuckerausscheidung; erst bei 50 g Lävulose stieg die ausgeschiedene Zuckermenge um 20 g. Es war also auch in diesem Falle die Toleranz des Diabetikers gegenüber der Lävulose eine sehr geringe. Auch die Verss. anderer haben gezeigt, daß die Verwertung der Lävulose nicht bei allen Diabetikern in dem Maße erfolgt, wie es nach den Verss. von KÖLZ angenommen werden konnte. Selbst Gesunde scheinen sich gegen Lävulose verschieden zu verhalten.

Übereinstimmend mit den Angaben GRAESER's, MINKOWSKI's, HILDEBRANDT's und anderer haben auch die Unterss. des Vf. keine günstigen Resultate bei der

Behandlung des Diabetes mit *Syzygium Jambolanum* ergeben; das gleiche gilt für die antidiabetischen Präparate aus Heidelbeerkraut (Myrtillenpillen etc.) und für das Piperazin; dagegen wird ein schwerer Fall mitgeteilt, wo mit Opiumtinktur ein Erfolg erzielt wurde, ein leichter Diabetesfall liefs sich aber auch hierdurch nicht heilen. (Therap. Monatsh. 8. 377—81. Med. Klinik. Bonn.) PROSKAUER.

W. Weintraud, *Die Ausscheidung von Aceton, Diacetsäure und β -Oxybuttersäure beim Diabetes mellitus*. Die Ausscheidung dieser Stoffe ist an eine Oxydationsstörung geknüpft, während der gesunde Organismus diese Stoffe leicht und vollständig zu CO_2 verbrennt. Man kann aber auch weiter fragen, welchen Stoffwechselstörungen diese Substanzen ihre Entstehung im Organismus verdanken, oder ob überhaupt ihre Bildung durch eine Störung im Stoffwechsel bedingt ist. Man könnte sich ja denken, daß Aceton, Acetessigsäure und β -Oxybuttersäure intermediäre Prodd. des normalen Stoffwechsels wären und nur deshalb bei dem Gesunden nicht zur Ausscheidung gelangten, weil ihre Oxydation zu CO_2 sofort erfolgt. Es wäre aber auch denkbar, daß bei Acetonurie und Diaceturie eine qualitative Veränderung des Stoffwechsels eintritt. Welcher der beiden Vorgänge stattfindet, läfst sich zur Zeit nicht entscheiden, man muß sich darauf beschränken, die Bedingungen für die Ausscheidung der drei Stoffe und ihre Quellen im Organismus nachzuweisen.

In den neueren Arbeiten hat man fast allgemein das Eiweiß als Quelle des Acetons, der Diacet- und Oxybuttersäure angesehen. Indes hat schon HIRSCHFELD darauf hingewiesen, daß bei Diabetikern auch ohne sehr reichlichen Fleischkonsum Acetonurie zu beobachten ist, und Vf. beschreibt einen Fall, wo dauernd Aceton, Diacetsäure und Oxybuttersäure ausgeschieden wurde, obwohl der Kranke nur ganz mäßige, jedenfalls nicht abnorm große Eiweißmengen genoß. Durch ausgedehnte Stoffwechseluntersuchungen liefs sich aber hier außerdem der sichere Nachweis bringen, daß während der fortgesetzten Aceton-, Diacetsäure- u. Oxybuttersäureausscheidung der Kranke in vollständigem Stoffwechsel- und namentlich im N-Gleichgewicht war, so daß also weder ein gesteigerter Umsatz von Nahrungseiweiß, noch eine Abschmelzung von Körpereiweiß stattfand.

Ob bei Acetonurie, resp. Diaceturie und gleichzeitiger Ausscheidung von Oxybuttersäure diese Säure die Quelle des Acetons und der Acetessigsäure ist, oder ob es sich umgekehrt verhält, ist noch unentschieden. In prognostischer Beziehung ist beim Diabetes der Umfang der Oxybuttersäurebildung jedenfalls in erster Linie zu beachten, da die Anwesenheit reichlicher Mengen im Harn des Diabetikers stets auf die Gefahr des drohenden Coma hinweist. Ein Parallelismus zwischen Aceton- und Oxybuttersäureausscheidung besteht nicht, auch kein Antagonismus, wie man erwarten sollte, wenn man das Aceton durch partielle Umwandlung der Oxybuttersäure entstanden denkt.

Durch Verabreichung von kohlensaurem Natron liefs sich bei dem Kranken des Vfs. regelmäßig ein mächtiges Ansteigen der Acetonausscheidung hervorrufen, wobei indes eine entsprechende Abnahme der Oxybuttersäure nicht zu beobachten war. Eine befriedigende Erklärung dieses Einflusses des Alkalis auf die Acetonurie steht noch aus. Jedenfalls geht aber aus Vfs. Unters. hervor, daß die Acetonausscheidung unabhängig von allgemeinen Ernährungsstörungen erheblichen Schwankungen unterliegen kann, die von ganz äußeren Momenten, dem Alkaligehalt der Nahrung z. B., abhängig sind. Den Acetongehalt des Harns allein zur prognostischen Beurteilung eines Krankheitsfalles zu verwenden, ist darum unsicher. Verabreichung von organischen Säuren, auch von optisch inaktiver Oxybuttersäure, von welcher man bei dem Kranken, der selbst dauernd Oxybuttersäure neben Diacetsäure u. Aceton ausschied, eine Vermehrung dieser Substanzen im Harn erwarten sollte, war ohne jeden Einfluß auf die Acetonurie. Von den Kohlehydraten ist bekannt, daß sie die Aceton-

ausscheidung stark herabsetzen, umgekehrt rief die Herabsetzung der Kohlehydrate in der Kost bei dem Diabetiker des Vfs. selbst dann Vermehrung von Acetonurie hervor, wenn durch Zulage von Fett eine Störung des N-Gleichgewichtes vermieden wurde. Auch das Glycerin besitzt, wie HIRSCHFELD zuerst angab, im hohen Maße die Eigenschaft, die Acetonausscheidung herabzusetzen, u. die Verss. des Vfs. haben diese Angaben bestätigt. Ob das Glycerin zur Bekämpfung der Acetonurie Verwendung finden kann, bleibt fraglich, solange nicht erwiesen ist, daß neben der Acetonausscheidung auch die Bildung der Oxybuttersäure dadurch herabgesetzt wird. Jedenfalls darf nicht unerwähnt bleiben, daß das Glycerin andererseits einen schädlichen Einfluß auf die Zuckerausscheidung hat, die dadurch vermehrt wird. (Arch. exp. Pathol. und Pharmak. **34**. 169—84. 4/10. Straßburg. Med. Klinik.) SACHSE.

E. Roux und L. Martin, *Beitrag zum Studium der Diphtherie*. Die Serumtherapie datiert von der Zeit, wo BEHRING und KITASATO die Eigenschaften des Serums gegen Diphtherie und Tetanus immun gemachter Tiere studiert haben. Vf. veröffentlichen jetzt, nachdem von BEHRING, EHRLICH, WASSERMANN, BRIEGER, KOSSLER u. a. eine Reihe von Untersuchungen über das Diphtherieheilserum mitgeteilt worden sind (**91**. I. 102. 237; **92**. I. 46. 225. 996. 998. 999; II. 52; **93**. I. 620. 891; II. 330. 331. 601. 941; **94**. I. 337), ihre eigenen Studien über dasselbe Thema, welche im allgemeinen die Resultate der zitierten Arbeiten bestätigen. Um das Diphtheritisgift zu erhalten, züchtet man Reinkulturen der Diphtheritisbacillen in Bouillon bei 37° und unter Luftzutritt einen Monat lang. Nicht immer erzielt man jedoch dabei Fl. von der nämlichen Giftmenge; die Fl. werden durch ein Chamberlandfilter filtriert u. die Filtrate, vor Licht geschützt, bei gewöhnlicher Temperatur aufbewahrt. Um Tiere zu immunisieren, wurde denselben eine mit $\frac{1}{4}$ ihres Volums GRAM'scher Jodjodkaliumlg. versetzte Giftflüssigkeit — das Jod dient zur Abschwächung des Giftes — injiziert, indem man nach und nach die Giftdosis vergrößert u. schließlich reines, unabgeschwächtes Gift verwendet. Das ganze Verf. ist sonst das nämliche, welches von BEHRING, EHRLICH u. a. angewendet zu werden pflegt. Es wurden ebenfalls verschiedene Tierspezies ausgewählt, jedoch erwies sich auch den Vf. das Pferd als das am leichtesten zu immunisierende Tier. In einem folgenden Artikel werden 300 Fälle von Diphtheriebehandlung mit Antidiphtherieserum, welche von den Vf. in Gemeinschaft mit CHAILLOU ausgeführt wurden, beschrieben. (Ann. Inst. Pasteur **8**. 609—60.)

PROSKAUER.

G. A. Smirnow, *Über die Behandlung der Diphtherie mit Antitoxinen, die ohne Vermittelung des tierischen Organismus darstellbar sind*. Die Verss. gingen darauf hinaus, durch Oxydations- und Reduktionsreaktionen im Serum von normalen und kranken Tieren Eigenschaften hervorzurufen, die dem Serum immunisierter Tiere eigen sind. H_2O_2 bewirkte diese Veränderungen nicht, ebensowenig Na_2O_2 , BaO_2 , mit H_2 gesättigter Platin- und Palladiumschwamm. Dagegen befriedigten den Vf. die Wirkungen der Elektrolyse. Wird Hundeserum in einem Becherglase mit einer Scheidewand aus Glas elektrolysiert, so trübt sich schon nach kurzer Zeit die Fl. am negativen Pole unter Annahme einer deutlich sauren Rk., wogegen am positiven Pole die Fl. klar bleibt, aber an Alkaleszenz bedeutend zunimmt. (Akkumulatorbatterie von 110 Volt.) Wird das saure, resp. alkalisch gewordene Serum einem Kaninchen subkutan injiziert, so treten keine Veränderungen in der Körpertemperatur ein; wenn man aber das saure Serum mit Alkali bis zur schwach alkal. Rk. u. das alkal. mit Säure neutralisiert, so bewirkt 1 ccm dieser Fl. beim Kaninchen eine sehr bedeutende Temperaturerhöhung bis 40,5°. Welche chemischen Veränderungen die Elektrolyse im Serum hervorruft, konnte vorläufig noch nicht festgestellt werden; sämtliches Eiweiß des oxydierten, nicht neutralisierten Serums wird durch gesättigte NaCl-Lsg. gefällt; der im Exsikkator getrocknete Nd. ist in W. lösl. und bewirkt,

subkutan Tieren injiziert, eine Temperaturerhöhung. Das Rindereserum wird am —Pole sehr stark alkal. und läßt dichtere Gerinnsel fallen, als das Hundeserum. Die temperatursteigenden Wirkungen werden durch Veränderungen, welche das Albumin erleidet, hervorgerufen, während das Globulin dabei ganz unbeteiligt ist. Auch die Diphtherietoxine können durch Elektrolyse in Antitoxine umgewandelt werden (?!), welche zur Heilung diphtheriekrank gemachter Tiere sich benutzen lassen. Die Hauptschwierigkeit ist aber, die Dauer der Elektrolyse genau zu bemessen, denn sowohl eine zu kurze, als auch eine zu lange dauernde Elektrolyse erwiesen sich als gleich schädlich für die Heilkraft des Antitoxins. Bei Elektrolyse von Diphtheriebouillon macht sich ein Farbenwechsel bemerkbar; der Moment der maximalen Helligkeit des reduzierten (alkal.) Antitoxins scheint der Index für die Beendigung des Prozesses zu sein. (Berl. klin. Wchschr. 31. 683—89. Med. Milch-Akad. Petersburg.) PROSK.

G. Klemperer, *Über die elektrolytische Abschwächung virulenter Bakterienkulturen u. deren Benutzung zu Heilzwecken*. Von KRÜGER sind auf Veranlassung des Vf.s virulente Pneumokokken, Mäuseseptikämie, Milzbrand, Tetanus u. Tuberkelbacillen durch die Elektrolyse so weit abgeschwächt worden, daß sie an Tieren nicht mehr die charakteristischen Krankheitszeichen hervorbrachten. Es wurde dann noch festgestellt, daß die elektrolytisch vorbehandelten Kulturen von Pneumokokken und Cholera zu Immunisierung gegen tödliche Mengen derselben Bakterien geeignet waren. Im Gegensatz zu SMIRNOW (s. vorstehendes Referat) beobachtete aber Vf., daß nach der Präventivbehandlung mit den elektrolyt. Kulturen stets eine nennenswerte Zeit vergehen mußte, ehe die Immunität genügend sicher war, woraus folgt, daß mit den elektrolytischen Kulturen erst die immunisierende Subst. zugeführt wird, aus welcher der Organismus das Antitoxin selbst bereiten muß. „Antitoxische“ Wirkung kann nur solchen Substanzen zugesprochen werden, welche ohne Bk. seitens des Organismus in wenig Stunden Immunität herbeiführen. (Berl. klin. Wchschr. 31. 742. Berlin.) PROSKAUER.

Yersin, *Die Bubonenpest in Hong-Kong*. Vf. beschreibt eine Bakterienart, welche im Blute und in den Beulen der an Pest Erkrankten und Verstorbenen von ihm regelmäßig gefunden wurde. Dieselbe bildet ein kurzes, an den Enden abgerundetes Stäbchen, welches Anilinfarben, aber nicht die GRAM'sche Färbung annimmt. Die äußeren Teile des Bacillus färben sich stärker, als die Mitte; auch hat es den Anschein, als ob derselbe von einer Kapsel umgeben sei. Die meisten dieser Bacillen findet man in den Beulen und Ganglien, weniger zahlreich sind sie im Blute vorhanden; hier kann man sie vornehmlich in schweren u. schnell tödlich verlaufenden Fällen beobachten. Die Reinkultur gelingt auf Glycerinagar u. auf erstarrtem Blutserum; in Bouillon bietet sie einen charakteristischen Anblick. Sehr günstig für sein Wachstum ist ferner die 20%ige Peptonbouillon. Die Kulturen zeigen sich als Ketten kurzer Stäbchen, jedoch beobachtet man auch vielfach, besonders wenn sie alt sind, Involutionsformen, welche sich schwer färben lassen. Für Tiere sind die Bacillen stark pathogen; die eingegangenen Versuchstiere zeigen anatomische Veränderungen, wie man sie an den menschlichen Pestleichen wahrnehmen kann. Vf. konnte konstatieren, daß die Ratten und ebenso die Fliegen zur Verbreitung der Krankheit viel beitragen, auch ließ sich der Pestbacillus auf der Bodenoberfläche eines infizierten Grundstückes nachweisen. Da die Bacillen sich sehr leicht abschwächen lassen, hofft Vf. darauf, eine Immunisierung der Menschen basieren zu können. (Ann. Inst. Pasteur 8. 662—67.) PROSKAUER.

Grawitz, *Lysidin, ein neues Gichtheilmittel*. Das Lysidin ist identisch mit dem *Methylenäthylidiamin* von HOFMANN, für welches LADENBURG in jüngster Zeit zugleich unter Erkennung seiner Harnsäure lösenden Kraft eine einfache Darstellung angegeben hat. Nach Vf. ist das Lysidin unschädlich und übte bei zwei Kranken,

ohne störende Nebenwirkung zu äußern, auf akute Lichtfälle eine sehr vorteilhafte Wirkung aus; Schmerzen u. Schwellungen der betroffenen Gelenke gingen nach Dosen von 2—5 g, in kohlensaurem W. verabfolgt, prompt zurück.

Das Lysidin, $\begin{matrix} \text{CH}_3\text{NH} \\ | \\ \text{CH}_2\text{N} \end{matrix} > \text{CCH}_3$, ist eine hygroskopische Krystallmasse von eigentümlichem, an Mäusegeruch erinnerndem Geschmack, welcher aber in wss. Lsg. 1:100, besonders dann keineswegs unangenehm empfunden werden soll, wenn die Lsg. auf Eis gekühlt genommen wird. Das Chlorhydrat der Base entsteht bei der Dest. von Natriumacetat mit Äthylendiaminchlorhydrat, die freie Base schm. bei 105° u. siedet bei 198°. (Pharm. Ztg. 39. 717. Berlin. GERHARDT'sche Klinik.) PROSK.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

K. B. Lehmann (in Gemeinschaft mit **Georg Spiro**), *Hygienische Studien über Mehl und Brot. Teil V. Beiträge zur physikalischen Beschaffenheit des Brotes* (93. I. 1020; 94. I. 89. 518. 785). Der vorliegende Aufsatz beschäftigt sich mit den Porositätsverhältnissen des Brotes. D. des porenhaltigen Brotes schwankte von 0,24 bis 1,0, sie hängt ganz vom Porenvolum ab. Im allgemeinen haben die kleinsten Brote das kleinste, die grobsporigen das größte Porenvolum; es gehen das Gesamtporenvolum u. die Porengröße ziemlich genau parallel. Je gröber die Zermahlung der Mehle, um so kleiner das Porenvolum. Dies erklärt sich teilweise einfach dadurch, daß sich aus grobgeschrotetem Getreide kein plastischer Teig bereiten läßt, der große Poren fest umschließt, dann durch die Kompaktheit der größeren Fragmente, was sowohl für das Roggen- als Weizenbrot gilt. Letzteres besitzt ein größeres Porenvolum, als ersteres: Roggenschrotbrot 28,5—49,2, Roggenmehlbrot 55,7 bis 70,7, Weizenschrotbrot 64,3, Weizenmehlbrot 73—83 Porenvolum. Beim Austrocknen nimmt letzteres ab.

Die Poren des Brotes hängen, wie an seiner Luftdurchlässigkeit bestimmt wurde, wenigstens teilweise zusammen und stellen nicht etwa von einander unabhängige Hohlräume dar. Die Luftdurchlässigkeit hängt von der Porengröße ab, und zwar unterscheidet sich frisches und im Laib getrocknetes Brot nicht durch diese Eigenschaft. Vf. berichtet noch über die Wasseraufnahme der Brote verschiedenen Alters. (Arch. Hyg. 21. 215—46. Hyg. Inst. Würzburg.)

PROSKAUER

K. B. Lehmann, *Hygienische Studien über Mehl und Brot. Teil VI. Über ein direkt aus den Getreidekörnern (ohne Mehlbereitung) hergestelltes Brot (Patent Gelinck)*. Nach diesem Patente wird das Korn erst gereinigt, dann geweicht und in einer Maschine zerrieben, so daß die Masse ein 2mm-Sieb passieren kann. Der so erhaltene Teig wird nochmals in gleicher Weise zerrieben, wobei aber ein Sieb von 1,5 mm Maschenweite angewendet wird. Die Gärung wird in gewöhnlicher Weise mit Sauerteig bewirkt. Nach den Verss. des Vfs. steht das so erhaltene Brot in seiner Ausnutzung selbst unter schlechtem Kommisbrot und schließt sich in dieser Beziehung groben norddeutschen Schrotbrote an. Auch die Decortication verbessert daran nichts. Die etwas bessere Ausnutzung der Trockensubst. im GELINCK'schen Brote gegenüber der im eigentlichen Schrotbrote zur Empfehlung zu verwenden, erscheint dem Vf. noch gewagt. Die hohe Ausbeute ist, soweit sie durch den sehr hohen Wassergehalt bedingt ist, nur ein scheinbarer Vorteil. Einer wesentlichen Verbesserung erscheint das GELINCK'sche Verf. dadurch fähig, daß weit feinere Siebe bei der Teigmaschine Verwendung finden, es erscheint möglich, namentlich unter Mithilfe der Dekortizierung so ein Roggenbrot zu erzielen, von dem nur etwa 12% der Bruttotrockensubst. zu Verluste gehen. (Arch. Hyg. 21. 247—67. Hyg. Inst. Würzburg.)

PROSKAUER

Alexander Wolffin, *Hygienische Studien über Mehl und Brot*. (Teil VII.) Die vorliegende auf Veranlassung LEHMANN's (vgl. vorsteh. Referat) angefertigte Arbeit beschäftigt sich mit der bakteriologischen Seite der Brotfrage. Vf. untersuchte nach dieser Richtung hin zunächst den Sauerteig, wobei der *Bac. levans*, über den schon LEHMANN (S. 102) berichtet hatte, isoliert wurde. Nach diesen bakteriol. Unterss. kennt man drei Arten von Teiggärung: 1. die reine Hefegärung, wie sie bei der Weißbrotbereitung aus Mehl und Pilsbrot, fast in voller Reinheit durchgeführt wird; 2. die reine Spaltpilzgärung durch *Bac. levans*, wie sie in den Gegenden üblich ist, wo noch Mehl und W. allein der Gärung überlassen werden (Schrotbrotbereitung in vielen nord-deutschen Gegenden), und 3. die kombinierte Gärung durch *Saccharomyces minor* u. *Bac. levans*, wie sie bei der üblichen Schwarzbrotbereitung mit Sauerteig eingeleitet wird. Die Bedeutung der Sauerteiggärung gegenüber der spontanen Gärung liegt unzweifelhaft darin, daß durch die Anwendung des Sauerteiges rascher als ohne Fermentzusatz eine Lockerung des Teiges zu stande kommt. Es ist also bei Sauerteiganwendung möglich, ein lockeres Brot zu erhalten, ohne warten zu müssen, bis neben der nötigen Gasmenge größere Mengen Essig- und Milchsäure gebildet sind. Ob die Ggw. der Hefe direkt hemmend auf die Bildung der fixen Säure wirkt, muß noch untersucht werden. Man könnte aus der fehlenden H_2 -Entw. bei Hefeanwesenheit den Schluß ziehen, daß z. B. die Buttersäurebildung unterdrückt werde.

Mittels Ä. steril gemachtes Mehl mit sterilem W. verrührt und mit dem im Sauerteig gefundenen für die Gärung wichtigen Mikroben, *Sacch. minor* und *Bac. levans* infiziert, geben eine intensive Gärung des Teiges. *Sacch. minor* allein lieferte dabei stets reine CO_2 , *Bac. levans* ca. 67% CO_2 , 27% H_2 und 5,8% N_2 . Bei jeder Teiggärung, bei der ein Zusatz von Hefe oder Sauerteig statthat, ist die Hefe das lockernde Agens; setzt man aber zum Mehl bloß W., wie bei der Schrotbrotbereitung hinzu, dann kommt *Bac. levans* zur Wirk., nicht bloß als Säurebildner, sondern als sehr energischer Gasbildner und Teiglockerer, ohne daß eine Spur von Hefe mitwirkt. (Arch. Hyg. 21. 268—307. Hyg. Inst. Würzburg.)

PROSKAUER.

Balland, *Mehle*. 2500 Mehlsproben, die im Laufe von etwa drei Jahren im Laboratorium des Kriegsministeriums untersucht wurden, haben folgende Thatsachen ergeben: Der stärkste Wassergehalt war 16,20%, der geringste 9,4%. Das Maximum von feuchtem Gluten war 47,5%, das Maximum an Fett 3,10%, das Minimum der Acidität 0,013%. Im Februar hatten die Mehle ihr Maximum an W., im August ihr Minimum. Die Acidität gab wertvolle Anhaltspunkte für den Erhaltungszustand der Mehle. Das Minimum beobachtet man im November, Dezember und Januar, dann hebt sich die Zahl bis zum Juli und August, d. h. also bis zu derjenigen Periode, die für die Entwicklung der im Mehle enthaltenen Keime am günstigsten ist. Das Minimum von 0,013 im Januar stieg auf 0,037 im August. Verfälschungen durch Zusatz von Mineralmehlen oder fremden Pflanzenmehlen (Leguminosen, Kartoffeln, Roggen, Reis, Mais) konnten niemals entdeckt werden. Beweggründe zum Zurückweisen beruhten hauptsächlich auf dem schlechten Erhaltungszustand, der durch erhöhte Acidität charakterisiert ist.

Das Verhältnis des wasserhaltigen Glutens zur Trockensubstanz war verschieden, jedes Gluten zeigte eine verschiedene Hydratation. Das wasserhaltigste enthielt 71,13% W., das wasserärmste 52%. In den Mehlen erster Qualität des Handels ist der Wassergehalt nahe 70%, in den Mehlen mittlerer Qualität liegt er zwischen 62 bis 65%. Die besten Mehle mit bezug auf die Brotbereitung sind die, deren Gluten die größte Menge W. zurückhält. Zwischen der Hydratation des Glutens und dem Erhaltungszustande des Mehles besteht eine Beziehung. Die Menge des von dem Gluten zurückgehaltenen W. vermindert sich, wenn die Acidität zunimmt. Es ist das ein gutes Merkmal, an das sich die Experten halten können. Das Aleurometer

ROLAND, von dem auch in guten Werken gerühmt wird, daß es gute Kennzeichen für die Backfähigkeit der Mehle giebt, gab ganz widersprechende Resultate. Der Gebrauch dieses Apparates ist nicht mehr zu empfehlen. Mehle derselben Herkunft haben je nach den Jahren einen verschiedenen Gehalt an Gluten. (C. r. 119. 565 bis 567. [1/10.*].)

SACHSSE.

Alfred H. Allen, *Über fremde Mineralsubstanzen im Handelsingwer*. In echtem ganzen Ingwer sind von verschiedenen Autoren 4% Asche bestimmt worden. Vf. findet im Durchschnitt von 104 Proben gepulverten Ingwers 4,46% Asche. Nur zwei unter 63 Proben gepulverten Ingwers enthalten über 8% Asche, worunter 2,3% bis über 3% Sand. In einem anderen Falle einer solchen Verfälschung des Ingwerpulvers durch Staub enthielten 11,9% Asche 10,1% Gips. (Analyst 19. 218—20. Oktober.) FROMM.

O. Heubner, *Über Kuhmilch als Säuglingsnahrung*. Die verschiedenen Erfahrungen, welche man bei der Ernährung von Säuglingen mit Kuh- und Frauenmilch gemacht hat, sind bisher noch nicht genügend erklärt. Die letztere besitzt nach den Unterss. von FR. HOFMANN etwa vom dritten Monate nach der Entbindung an monatelang eine sehr beständige Zus., welche in geringen Grenzen um folgende Werte schwankt: Eiweiß 1,03%, Fett 4,07%, Zucker 7,03%, Asche 0,21%. Marktmischmilch stellt sich im Mittel wie folgt: Eiweiß 3,5%, Fett 3,5%, Zucker 5%, Asche 0,7%. Berechnet man die Kalorienzahl, welche im Liter beider Milchsorten enthalten sind, so kommt man annähernd auf die gleiche Zahl von 700 großen Kalorien. Die Kuhmilch steht um etwa 4% zurück. Dieser geringe Nachteil kann die gewünschte Erklärung nicht bieten. Wahrscheinlich ist es aber die wesentlich verschiedene Mischung der Nährstoffe in beiden Milcharten, welche eine schwerere Verdaulichkeit u. damit vermehrte Ernährungsschwierigkeit in dem einen Falle bedingt. Der BIEDERT'schen Hypothese kann Vf. bezüglich der Schwerverdaulichkeit der Eiweißstoffe der Kuhmilch ohne weiteres noch nicht zustimmen. Eine zweifellos beachtenswerte Thatsache ist es aber, daß die Ernährung des Säuglings im allgemeinen leichter mit verdünnter, als mit unverdünnter Kuhmilch gelingt, es ist also irgend einer oder mehrere der in der Kuhmilch enthaltenen Stoffe in einer Konzentration vorhanden, welche von den kindlichen Verdauungsorganen schwerer bewältigt wird. Da das Casein aber nicht der einzige Stoff ist, der in größerer Menge, als in der Muttermilch, in der Kuhmilch vorkommt, so ist die klinische Thatsache, welche BIEDERT anführt, an sich durchaus nicht genügend, um seinen Satz zu beweisen.

Bei Verdauungsstörungen findet man mangelhaft gebundene Nahrungsreste in der That häufiger, als unter normalen Verhältnissen in den unteren Darmabschnitten, aber es ist nicht bewiesen, daß dieses Verhalten der Ausgangspunkt der Darmstörung ist; wahrscheinlich dürfte es deren Folge sein. Damit fällt auch der andere Teil der BIEDERT'schen Lehre. Direkte, noch im Gange befindliche Verss. geben schon jetzt keine Handhabe dafür, daß die Schwierigkeit der künstl. Ernährung in der Mangelhaftigkeit der Verdauungskraft des Säuglingsdarmes gegenüber dem Kuhcasein gelegen wäre.

Eine neue Wendung erhielt die Frage der Säuglingsernährung durch die Bakteriologie. Es sind vornehmlich vier Möglichkeiten vorhanden, die von außen her zur Schädigung des Säuglings beizutragen vermögen: 1. Es können Keime von bekannten Infektionskrankheiten übertragen werden, z. B. Typhus, Tuberkulose. Diese Gefahr wird durch jedes kurze Aufkochen der Milch vermieden, kann also hier außer Betracht bleiben. — 2. Es können Krankheitserreger unbekannter Natur in die Milch und mit dieser in den Verdauungskanal der Kinder gelangen. Dort könnten sie die uns oft entgegen tretenden Erkrankungen des Darmes hervorrufen, vom Darne aus ins Blut dringen und die schweren Allgemeinstörungen bedingen, an denen so viele Kinder zugrunde gehen. Klinische und bakteriologische Erfahrungen widersprechen vorläufig dieser Annahme. — 3. Es können Bakterien, welche vom Euter der Kuh bis zum Säug-

lingsmunde in die Milch gelangen, schon während dieses Weges Zers. einzelner Nährstoffe anregen u. darunter sich Gifte befinden. — 4. Die Bakterien gelangen mit der Milch in den Säuglingsmagen, setzen dort die vielleicht schon außerhalb des Körpers begonnene Zers. der Nährstoffe fort oder beginnen dieselbe erst innerhalb des Körpers; sie erzeugen wieder Gifte, welche die Epithelien schädigen, die Verdauung stören und weiter allgemeine Erkrankungen herbeiführen. Vf. geht dann näher auf die FLÜGGE'schen Erörterungen ein (S. 385), worauf in der Fortsetzung näheres mitgeteilt wird. (Berl. klin. Wchchr. 37. 841—45. Berlin.) PROSKAUER.

Analytische Chemie.

G. Neumann, *Quantitative Analyse von Schwermetallen durch Titrieren mit Natriumsulfid*. Man kann die titrimetrische Bestimmung der meisten Schwermetalle in der Weise vornehmen, daß man einen gemessenen Überschufs von Alkalisulfid zuffügt und den Überschufs an letzterem zurücktitriert. Die direkte Titration mit Alkalisulfid bis zum Auftreten der alk. Rk. mit Hilfe von Lackmus oder Phenolphthalein ist nicht ausführbar, da Alkalisulfide die Indikatorfarbstoffe zerstören. Man verfährt deshalb folgendermaßen. In einem Melkolben wird das zu analysierende neutrale Metallsalz mit einem beträchtlichen Überschufs einer verdünnten, titrierten Alkalisulfidlsg. versetzt und bis zur Marke mit W. aufgefüllt. Da die entstandenen Ndd. bisweilen wenig dicht sind und schwer zu Boden sinken, wurde in den meisten Fällen durch Zugabe einer 20%igen Chlornatriumlsg. schnellere Klärung bewirkt. Ein aliquoter Teil der durch ein trockenes Faltenfilter gegossenen Fl. wurde darauf mit $\frac{1}{10}$ n-Schwefelsäure gekocht, bis kein Schwefelwasserstoff mehr nachweisbar war. Schließlich wurde unter Anwendung von Phenolphthalein mit $\frac{1}{10}$ n-Kalilauge zurücktitriert. Eine Reihe von Beleganalysen beweisen die Brauchbarkeit der Methode. Die Konzentration der Salzlsgg. hat auf das Resultat keinen Einfluß. Angewendet wurde die Methode auf die Analyse von Aluminiumkaliumalaun, Zinksulfat, Silbernitrat, Kaliumchromalaun, Kupfersulfat, Bleinitrat, Nickelammoniumsulfat, Kobaltsulfat, Manganammoniumsulfat, Ferroammoniumsulfat, Ferrichlorid u. Kadmiumsulfat. — Sind die zu untersuchenden Salze sauer, so muß die freie S. vor dem Titrieren entfernt werden. Chloride verlieren ihre überschüssige Salzsäure meist, wenn man sie auf dem Wasserbade eindampft u. mehrfach mit Alkohol aufnimmt; saure Sulfate werden mit Chlorbarium und HCl zuerst in Chloride umgewandelt und dann wie oben behandelt; Nitrate müssen zweimal mit konz. HCl eingedampft werden. (Monatshefte f. Chemie 1894. 495—504. Augst. [12/6.*] Graz. Chem. Inst. der k. k. Univ.) MEYER.

M. Weibull, *Über die Untersuchung von Sammelproben von Milch*. Die vom Vf. angegebene Methode (94. I. 116), geronnene Milch durch Zusatz von $\frac{1}{10}$ Volum Ammoniak für die Bestimmung von Fett und D. zu verflüssigen, hat sich auch bei Untersuchung von Sammelproben bestens bewährt. Die Differenzen gegenüber dem aus den sofort bestimmten Fettgehalten der einzelnen Proben für die Sammelprobe berechneten Durchschnitt schwankten innerhalb der Grenzen der gewöhnlichen Analysenfehler (+ 0,06 bis - 0,05%), meist wird ein zu niedriger Wert erhalten, für D. ein etwas zu hoher (+ 0,0004), herrührend von einer minimalen Zersetzung des Fettes beim Aufbewahren der Milch. Das Verf. eignet sich auch für Sammelproben von Butter- und Magermilch und bietet somit eine Erleichterung bei Kontrolle des Butters u. Separierens in Molkereien. Bei einzelnen Buttermilchproben wird ebenfalls Zusatz von $\frac{1}{10}$ Vol. Ammoniak und Erwärmen bis 40° C. zur Erhaltung einer guten Durchschnittsprobe empfohlen. (Chem.-Ztg. 18. 1587—88.) SCHMITZ-DUMONT.

W. A. Noyes und W. N. Blinks, *Bestimmung von Benzol in Leuchtgas*. Das Verf. beruht gleich dem von HEMPEL angegebenen (91. I. 961) auf Absorption des C_6H_6 durch A. 100 ccm. Gas werden in einer BUNTE'schen Bürette abgemessen, dann bringt

man in den Becher derselben 2—3 ccm. absoluten A., zieht das W. in der Bürette bis zum unteren Hahn zurück und läßt den A., je 1 ccm. auf einmal einfließen, wobei man sorgt, daß er sich möglichst über die Wandung verteilt. Man wartet, bis der A. völlig herabgelaufen, dann läßt man den nächsten Kubikzentimeter einfließen. Hat man den A. unten abgezogen, so läßt man 2—3 ccm. W. nachlaufen, zieht dieses gleichfalls unten ab und stellt dann den ursprünglichen Druck wieder her. Nach dieser Methode wurde in einem Gas bei wiederholter Bestimmung 1,2—1,3 — 1,2—1,2%, gefunden. Zur Prüfung auf absolute Richtigkeit wurden 340 l. des Gases erst über CaCl_2 , dann durch 3 A. absol. enthaltende und eine leere DRECHSEL'sche Waschflasche, welche sämtlich in Eis standen, geleitet. Aus dem A. ließen sich durch Salzwasser 16,8 ccm. flüssige Kohlenwasserstoffe abscheiden, entsprechend 1,31 Volumprozent des Gases. Die Übereinstimmung der Resultate genügt demnach. (J. Amer. Chem. Soc. 16. 697. Chem. Labor. des Rose Polytechnic. 15/8.* Brooklyn.) SCHMITZ-D.

W. H. Beal, *Bestimmung der flüchtigen und unlöslichen Säuren in Butterfett*. Vf. hat früher diese Bestimmungen nach dem WALLER-MOORE-Verfahren ausgeführt. Um die Mängel derselben zu vermeiden, arbeitete er eine neue Methode aus, welche sich im wesentlichen mit der NILSON'schen (89. I. 654) unter Anwendung der von GOLDMANN (88. 648 u. 1296) eingeführten Abdest. der flüchtigen S. durch Dampfstrom deckt (d. Ref.). 2,8—2,9 ccm. des geschmolzenen Butterfettes = 2,5 g werden in gewogenem ERLÉNMEYER-Kolben von enger, hoher Form durch Kochen am Rückflußkühler mit 2 ccm KOH-Lösung von 30% u. 5 ccm A. (95%) verseift. Fünf Minuten genügen zur Verseifung. Das Weitere des Verf. wie NIELSON-GOLDMANN. 500 ccm. werden abdestilliert und nach Titration der flüchtigen S. filtriert. Die im Kolben u. Kühler zurückgebliebenen unl. S. werden, wie bekannt, durch Auskochen mit W. gereinigt, die erkalteten Waschwässer durch das oben benutzte Filter gegossen, dieses mit h. A. ausgezogen, der A. zu der Hauptmenge der unl. S. in den Kolben gebracht, abgedampft und der Rückstand bei 100° getrocknet, bis er an Gewicht zunimmt. (J. Amer. Chem. Soc. 16. 673—76. [27/6.] SCHMITZ-DUMONT.

Ernst Beckmann, *Bestimmung von Gelatine und Eiweiß neben Pepton*. Durch Formaldehyd (Formalin) wird Gelatine in unl. Formalingelatine verwandelt. Zwar wird die *Formalingelatine* aus verd. Legg. nicht gefällt, wohl aber unl. beim Eindampfen derselben erhalten. Neben der Formalingelatine findet sich im Rückstand Trioxymethylen, welches durch kurzes Aufkochen mit W. ausgezogen werden kann. Ggw. von viel Säure verhindert die Vollständigkeit der Abscheidung. Peptone (Glutipepton, Fleischpepton) bleiben bei der Formalinbehandlung löslich. Lösliches Eialbumin und Serumalbumin werden unl. Vf. gründet auf dieses Verhalten eine Methode zur Bestimmung der Gelatine neben Peptonen und Eiweiß. Das Eiweiß wird in einem aliquoten Teil der zu untersuchenden Leg. durch Säurefällung bestimmt. In einem anderen Teile wird durch Formalinbehandlung die Menge von Eiweiß und Gelatine ermittelt. Die Differenz ergibt die Gelatinemenge. Aus 1 g LIEBIG's Fleischextrakt erhielt Vf. nur 0,005 g unlösl. Rückstand durch Formalinbehandlung. Vf. macht darauf aufmerksam, daß Verfälschungen von Wurstwaren mit Gelatine und Albumin und von Milch durch Gelatinefettemulsionen auf diese Weise untersucht werden könnten. (Freie Verein. bayr. Vertreter der angew. Chem. Aschaffenburg; Forschungsber. über Lebensm. 1. 423—25. 30/9.) FROMM.

R. Kayser, *Über die Verwendung der Kapillaranalyse bei den Untersuchungen des Safrans*. Das Crocin (Polychroit), der Farbstoff des Safrans, spaltet sich bei der Behandlung mit verd. Säuren oder Alkalien in Crocetin und Safranzucker. Das Crocetin ist in W. nur spurenweise löslich. Eine solche Lösung giebt kaum eine kapillaranalytische Rk., während etwa beigemengte Teerfarbstoffe bei Behandlung mit verd. Alkalien u. darauf folgende Neutralisation in Leg. bleiben u. Rkk. auf kapillar-

analytischem Wege geben. (Fr. Verein. bayr. Vertreter d. angew. Chem. Aschaffenburg; Forschungsber. über Lebensm. 1. 430. 30/9.) FROMM.

Schimmel & Co., Beiträge zur quantitativen Bestimmung einiger Bestandteile der ätherischen Öle. I. Esterbestimmung. Bei der Wichtigkeit, welche gewisse Ester, meist Acetate von Alkoholen der Zusammensetzung $C_{10}H_{18}O$ und $C_{10}H_{20}O$, als Wert- oder typische Bestandteile ätherischer Öle haben, ist die Bestimmung des Estergehaltes ein brauchbares Mittel, um minderwertige oder gefälschte Waren zu erkennen. Bei der Untersuchung ist zunächst zu berücksichtigen, ob das Öl Aldehyde enthält, z. B. Cassiaöl-Zimmtaldehyd. Diese sind, da sie mit KOH in die zugehörige Säure und den Alkohol übergehen, zu entfernen. Von dem aldehydfreien Öl werden 1–2 g in einem Kölbchen von 100 ccm mit 10–20 ccm $\frac{1}{2}$ N.-alkoh. KOH-Lsg. durch 1–2-stündiges Kochen am Steigrohr auf dem W.-Bad verseift, das überschüssige KOH titriert und aus dem verbrauchten KOH die Verseifungszahl, bezw. der Estergehalt berechnet. Bei gleichzeitiger Beobachtung der physikalischen Konstanten, besonders D., läßt sich Verfälschung mit Terpentinöl, A., Spik-, Cedern-, Pomeranzen-, Citronenöl leicht entdecken. Zur Erkennung von zugesetzten fetten Ölen ist der Verdunstungsrückstand bei 100° zu bestimmen und zu prüfen. Bei den Bergamottölen des Handels schwankt der Estergehalt von 34–44%, bei Lavendelöl von 30–45%.

II. Quantitative Bestimmung alkoh. Bestandteile der ätherischen Öle. Die Alkohole $C_{10}H_{18}O$ u. $C_{10}H_{20}O$ (z. B. Borneol, Terpeneol, Menthol, Kinalool, Geraniol etc.), wichtige Bestandteile vieler Öle werden bestimmt durch Überführen in die Essigester. 10–20 ccm werden mit gleichem Vol. Acetanhydrid und 1–2 g trockenem Na-Acetat in einem Glaskölbchen mit eingeschliflenem Kühlrohr 1–1½ Stunden zum Sieden erhitzt. Erkalte wird der Inhalt mit etwas W. $\frac{1}{4}$ – $\frac{1}{2}$ Stunde zur Zersetzung des überschüssigen Acetanhydrids auf dem Wasserbade digeriert; dann scheidet man das Öl im Schütteltrichter ab, wäscht mit W. bis zur neutralen Rk., trocknet mit calciniertem Na_2SO_4 und verseift 1–2 g des Prod. nach I. Proportional dem Gehalt an Alkoholen wird dann die Verseifungszahl u. damit eine charakteristische Vergleichszahl für den Wert des Öles gefunden. Die in Geruch und physikalischen Eigenschaften z. B. sehr ähnlichen Rosmarin- u. Spiköle lassen sich hiernach leicht unterscheiden, da erstere 13–15%, letztere 30–40% Alkohole halten. (Pharm. Ztg. 31. 735. Herbstbericht v. SCHIMMEL & Co.) SCHMITZ-DUMONT.

A. Lobry de Bruyn, Zur Untersuchung von Kautschukgegenständen. Mit bezug auf seine frühere Arbeit (94. I. 878) und die seitdem von HENRIQUES (94. II. 258) und WEBER (94. II. 128 u. 303) veröffentlichten wird zu folgenden Punkten bemerkt: 1. Erhitzung der Kautschukwaren auf 135° während 2 Stunden. HENRIQUES meint, daß hierbei überschüssiger Schwefel in nicht unbedeutender Menge sublimiert, Vf. hingegen konstatiert, daß ein großer Gehalt an überschüssigem S. als sehr nachteilig zu betrachten sei, daß nach seinen und VAN LEENT's Untersuchungen guter Kautschuk mit 5–8% S nur einen sehr kleinen Gewichtsverlust zeigt, u. daß reiner S bei dieser Temperatur und 2stündigem Erhitzen nur 0,6–1,3% verliert, daß also ein geringer Gewichtsverlust guten Kautschuk charakterisiert. 2. Extraktprobe (nach HENRIQUES). Der alkoh. NaOH-Extrakt muß entgegen der Ansicht HENRIQUES' vor dem Vertreiben des A. von dem Kautschuks getrennt werden, weil dadurch eine nachträgliche Einwirkung der nach Vertreibung des A. erhaltenen wässrigen NaOH-Lsg. auf die Aschenbestandteile des Kautschuk ausgegeschlossen, die Beimengung der in A. 1. in W. unl. Na-Salze der Kautschukharze zum Kautschuk verhindert und so eine richtigere Bestimmung der eigentlichen Kautschuksubstanz u. -harze ermöglicht wird. 3. Natur der Kautschukharze u. des Kautschuks. Kautschukharze sind vielleicht direkt schon in der Kautschukmilch enthalten, vielleicht durch zu tiefe Einschnitte in die Bäume, aus den eigentlichen Harzkanälen

ausgeflossen, vielleicht sind es Oxydationsprodukte des eigentlichen Kautschuks. Es giebt verschiedene derartige Harze; einige sind in alkoh. NaOH-Lsg. l., andere nicht. Ihre Menge zeigt bei derselben Kautschuksorte große Differenzen, so bei Borneokautschuk 7,9—36%. Gute Kautschuke enthalten nur wenig Harz.

Die Provenienz des Kautschuk von mehreren Pflanzenfamilien macht die Existenz spezifischer Unterschiede der Kautschukarten, vielleicht auf Isomerie der Kautschue, $(C_{16}H_{16})_n$, beruhend, wahrscheinlich. Das abweichende Verhalten gleich guter Sorten von verschiedener Herkunft gegen Oxydation durch die Luft, gegen Druck etc. ließe sich dadurch erklären. WEBER u. CHAPEL sprechen diesbezüglich von einer eigentümlichen Übertragung der Oxydation; Vf. wirft die Frage auf, ob vielleicht Bakterien mitwirken. — 4. Die WEBER'sche Abhandlung (94. I. 253) brachte aus der Technik heraus die Thatsache, daß Faktis im Kautschuk nicht immer schädlich sei, und will dadurch die Forderung des Vfs., Gehalt an Faktis, angezeigt durch mehr als 8% Verlust bei der Extraktprobe nach HENRIQUES, zu untersagen, als unberechtigt nachweisen. Dem gegenüber glaubt Vf., vorläufig das Maximum von 8% Gewichtsverlust aufrechterhalten zu müssen, weil nur beste Qualität Faktis als Zusatz ohne Schädigung des Kautschuks verwendbar und bisher ein Unterschied zwischen guten und schlechten Faktis bei der Analyse des Kautschuks nicht möglich ist. (Chem.-Ztg. 18. 1566 u. 1618.) SCHMITZ-DUMONT.

L. Medicus, *Die Methoden der Untersuchung und die Beurteilung der Kaffeesurrogate*. Die Ermittlung der einzelnen Bestandteile eines Kaffeesurrogates ist in der Hauptsache Aufgabe der mikroskopischen Unters., bei welcher auf die Ggw. von Schimmelpilzen zu achten ist. Der Wassergehalt wird durch Trocknen von 10 g bis zur Gewichtskonstanz bestimmt. Die wasserlöslichen und unlöslichen Teile werden am vorteilhaftesten nach der neueren Methode von TRILLICH bestimmt. In einem aliquoten Teil des bei der vorhergehenden Bestimmung erhaltenen Filtrates ist der Zucker nach der für Kaffee vereinbarten Methode zu bestimmen. Der durch Säuren sich bildende Zucker wird durch dreistündiges Digerieren eines anderen aliquoten Teiles jenes Filtrates mit (20 ccm) HCl (auf 200 ccm Filtrat), Versetzen mit NaOH bis zur schwach alkal. Rk. und Titration ermittelt. Der Stickstoff, zur etwaigen Ermittlung des Nährwertes, ist gleichfalls im Filtrat nach KJELDAHL zu bestimmen. Fett, Rohfaser und Asche, letztere mit Berücksichtigung des Sandgehaltes, werden in der ursprünglichen Substanz, etwa vorhandenes Caffein nach der Methode von HILGER bestimmt. Was die Beurteilung der Surrogate anlangt, so sind solche an sich nicht zu beanstanden. Irreleitende Namen sind auszumerzen. Namen, welche das Wort „Kaffee“ mit dem Namen des Surrogates verbunden enthalten, wie Cichorienkaffee etc., sind, wenn richtig gewählt, zu dulden, Phantasienamen, wie Gesundheitskaffee etc., dagegen nicht. Nährwert und Geschmack sind nur an gelbten Teilen (Tassenprobe) zu beurteilen. Die Aufstellung von Grenzzahlen für den Feuchtigkeitsgehalt ist mißlich. Für den Sandgehalt sind dagegen Grenzzahlen aufzustellen. Zusatz von ausgekochtem Kaffee, Kaffeeextrakt, Colanüssen, Pasta guarana, Paraguaythee u. Sakkakaffee, Substanzen, durch welche Caffein in das Surrogat gelangt, ebenso Gemische von Kaffee und Sorrogaten will Vf. nicht verbieten. (Fr. Verein. bayr. Vertreter d. angew. Chemie. Aschaffenburg; Forschungsberichte über Lebensm. 1. 411 bis 415. 30/9.) FROMM.

H. Trillich, *Die Methoden der Untersuchung und die Beurteilung der Kaffeesurrogate*. Vf. legt den Hauptwert auf die Tassenprobe. Bei dieser wird so viel Surrogat, als 3 g Trockensubstanz entspricht, mit 200 ccm W. zur Kaffeebereitung angebrüht und der entstehende filtrierte Kaffeeaufguß auf Farbe, Geruch, Geschmack sowohl schwarz, als auch nach Zusatz von Zucker und Milch geprüft. Das Verdorbensein, bezw. die Säuerung des Surrogates wird bei der Tassenprobe am Ge-

schmack erkannt. Auf Schimmelpilze ist bei der Unters. zu achten. Die Bestimmung der *wasserlöslichen Stoffe* nimmt Vf. durch Abkochen in Messingbechern von 400 ccm Inhalt vor; 25 ccm des Filtrates werden eingedampft, der Rückstand wird gewogen. Kaffeemaschinen können zur Prüfung des Kaffees nicht empfohlen werden, da Unters. von GRAF an 11 Maschinen ergeben, daß solche Unterschiede bis zu 60% der praktischen Extraktausbeute differieren. Den Surrogaten soll das Wort Kaffee im Namen zustehen, wenn das Rohmaterial voransteht, z. B. Feigenkaffee. Phantasienamen sollen verschwinden. Für die Beurteilung eines Surrogates genügt neben der Feststellung des richtigen Namens durch die mikroskopische Prüfung die Tassenprobe, Prüfung auf Schimmelpilze und die Bestimmung von Wasser, Asche, Sand, Extrakt. Die Höhe der Extraktziffer hat nach Vf. nur einen geringen Wert; Minimalwerte sollen daher nicht aufgestellt werden. Für den Maximalwassergehalt sind richtige Grenzzahlen kaum zu finden. Für Asche und Sand schlägt Vf. die folgenden auf Trockensubstanz berechneten Maximalziffern vor:

Eichorien- und Rübenkaffee . .	8%	Asche	gesamt	2%	Sand
Feigen- und Birnenkaffee . . .	5,,	„	„	2,,	„
Cerealien-, Leguminosen-, Eicheln-, Nußbohnenkaffee	5,,	„	„	2,,	„
Extrakte	6,,	„	„	1,,	„

Coffeinhaltige Stoffe dürfen dem Kaffee zugesetzt werden, der Zusatz von Coffein selbst ist wegen der Giftigkeit zu untersagen. Dem *Getreidekaffee* ist bei der Unters. keine Ausnahmestellung zuzuweisen. Die Verwendung verdorbenen Rohmaterials ist zu verwerfen, aber nicht strikte nachzuweisen. Die Extraktlg. des Getreide- und Malzkaffees darf nicht mehr als 25 ccm Normalalkali auf 100 g Trockensubstanz verbrauchen, auch Milch nicht koagulieren. Der zur Glasur verwendete Zucker ist durch Extraktion mit kaltem W. u. Eindampfen des Extraktes zu bestimmen. (Fr. Verein. bayr. Vertreter d. angew. Chemie. Aschaffenburg; Forschungsber. über Lebensm. 1. 415—19. 30/9.) FROMM.

P. Lohmann, Über Chlorbestimmungsmethoden im Wollfett. Vf. hat die nach R. BENEDIKT (S. 344) diesbezüglich ausgearbeiteten Verff. experimentell geprüft und folgende Resultate erhalten. Bei dem Destillationsverf. des Wollfettes über glühendes CaO wird nur ein ganz geringer Teil Cl in dem CaO fixiert, die Hauptmenge geht in den von BENEDIKT nicht geprüften Teer- u. Gasprodd. der Bestimmung verloren. Bei dem Oxydationsverf. mit HNO₃ (D. 1,4) entweicht ein Teil Cl in den gebildeten Gasen, ein anderer Teil bleibt in dem nicht vollständig zerstörten Fett, und nur ein sehr geringer geht in die HNO₃ über. Vf. bestimmt das Cl folgendermaßen: in einer Platinschale wird Salpeter-Sodagemisch zum Schmelzen erhitzt u. das Wollfett tropfenweise eingetragen. Hierzu bedient man sich eines nicht zu engen, zu einer Spitze ausgezogenen Glasrohres, dessen anderes Ende nach Art der Tropfbröhrchen mit Gummischlauch und Glasstöbchen verschlossen ist. Das geschmolzene Fett wird in die Röhre gesaugt, diese verschlossen, gereinigt und gewogen; durch Zusammenpressen des Gummischlauches treibt man nach Bedarf das Fett tropfenweise heraus u. wägt nach beendeter Operation zurück. Während der Rk. wird die Flamme entfernt und der Tiegel bedeckt. Ist die Rk. vorbei, so wird ein neuer Tropfen zugegeben. Die erkaltete, in W. gelöste Schmelze wird mit HNO₃ stark übersättigt u. zur Zerstörung etwa gebildeter Cyanverb. gekocht, bis keine braunen Dämpfe mehr entweichen. Ein Verlust an Cl durch entweichende gasige Prodd. ist auch hierbei nicht ganz ausgeschlossen, so daß die Resultate eher zu niedrig als zu hoch ausfallen. Trotzdem fand Vf. auf diesem Wege in Mustern von Adeps lanae N. W. K. an Cl 0,85, 0,62, 0,52, 0,22%, während BENEDIKT nur minimale Mengen nach seinen Verff. erhielt. (Pharm. Ztg. 39. 707—8. 10/10.) SCHMITZ-DUMONT.

R. Benedikt, Über Chlorbestimmungsmethoden im Wollfett. Eine Entgegnung auf die von P. LOHMANN an den Methoden des Verfassers geübte Kritik. LOHMANN hat übersehen, daß bei dem CaO-Verfahren die aus dem Wollfett gebildeten Gase über zwei getrennte glühende CaO-Schichten geleitet werden, von denen die zweite nach Beendigung der Analyse sich stets frei von Cl erwies, u. daß bei dem Oxydationsverfahren mit konz. HNO_3 , AgNO_3 zur Bindung des Cl zugeetzt wird. Mit Betonung dieser Punkte hält Vf. auf Grund seiner Erfahrungen seine Methoden für vollständig zuverlässig. (Pharm. Ztg. 31. 733. Wien.) SCHMITZ-DUMONT.

Technische Chemie.

G. Lunge u. W. Abenius, Über die Zerstörung der Salpetersäure bei der Konzentration der Schwefelsäure durch Ammoniumsulfat. Die Stickstoffsäuren können in der Schwefelsäure entweder als Nitrosylschwefelsäure (bei verd. S. auch teilweise als freie salpetrige S.) oder als Salpetersäure vorhanden sein. Sie werden bekanntlich durch Kochen mit Ammoniumsulfat zerstört, obwohl es schwierig ist, dies bis auf die letzten Spuren zu bewerkstelligen. Die salpetrige S. zersetzt sich dabei leicht nach der Gleichung $\text{NOOH} + \text{NH}_3 = 2\text{H}_2\text{O} + \text{N}_2$; über den Chemismus der Zerstörung der viel beständigeren Salpetersäure ist mit Sicherheit nichts bekannt. Die Rkt. könnte entweder im Sinne der Gleichung $3\text{HNO}_3 + 5\text{NH}_3 = 9\text{H}_2\text{O} + 8\text{N}$ oder $\text{HNO}_3 + \text{NH}_3 = 2\text{H}_2\text{O} + \text{N}_2\text{O}$ verlaufen, oder drittens könnte die Salpetersäure zuerst in salpetrige S. übergehen und diese dann mit NH_3 reagieren. — Mit Bezug auf die Praxis der Fabrikation kamen Vf. bei ihren Verss. mit Schwefelsä. D. 1,84 (66° B.), wie sie aus den Platinkesseln etc. herauskommt, und mit solcher von D. 1,71 (60° B.), d. h. der in Bleipfannen erreichten Stärke, zu folgenden sicheren Schlüssen: Salpetrige Säure, d. h. Nitrosylschwefelsäure, wird durch Kochen mit der dem Verhältnisse 1 NH_3 zu 1 Säurerstickstoff entsprechenden Menge von Ammoniumsulfat in kürzester Zeit (5 Minuten) vollständig zerstört, selbst in 60grädiger Schwefelsäure, also bei einer in Bleipfannen ganz leicht zu erreichenden Konzentration. Dagegen ist Salpetersäure gegenüber dem Ammoniumsulfat weitaus beständiger. Selbst bei der konzentriertesten Schwefelsäure muß man etwa eine halbe Stunde kochen, kommt aber dabei allerdings schon mit Anwendung von 1 Mol. NH_3 auf 1 HNO_3 zum Ziel. Im Großen müßte das in Platin-, Eisen- oder Glasgefäßen geschehen. Bei 60grädiger Schwefelsäure aber, wie man sie in Bleipfannen erhält, kann man die Salpetersäure erst durch vielstündiges Kochen mit großem NH_3 -Überschusse entfernen.

Es ergibt sich hieraus für die Fabrikation die Forderung, daß man jede Verunreinigung der zum Konzentrieren bestimmten Schwefelsäure mit Salpetersäure auf das Sorgfältigste verhüten muß, da diese trotz der Behandlung mit Ammoniak mit ziemlicher Sicherheit bis in die Platinpfannen gelangen wird. Dagegen braucht man in Bezug auf salpetrige Säure (Nitrosylschwefelsäure) nicht so ängstlich zu sein, da diese in jedem Stadium schnell und vollständig durch eine geringe Menge von Ammoniumsulfat entfernt werden kann. In dieser Beziehung ist es von Wichtigkeit, daß nach der Unters. von LUNGE und LWOFF (S. 254) die kleinsten Spuren von Salpetersäure neben salpetriger Säure oder Nitrosylschwefelsäure durch Brucin nachgewiesen werden können. (Z. angew. Ch. 1894. 608—10. 15/10. Zürich. Techn.-chem. Lab. des Polytechn.) MEYER.

Georg Lasche, Der Lunge-Rohrmann'sche Plattenturm in seiner Verwendung zur Salzsäurekondensation und die dabei erhaltenen Betriebsergebnisse. Die für einen Sulfatofen der Firma L. MATTHES & WEBER in Duisburg gebaute Salzsäurekonden-

sation unter Verwendung von LUNGE-ROHRMANN'schen Plattentürmen hat folgende Anordnung (der Ofen zersetzt in 24 Stunden 10 Operationen gleich 4250 kg Steinsalz). Die Pfannengase und die Muffelgase gehen getrennt vom Ofen durch je eine 400 mm weite Rohrleitung von 8—9 m Länge nach zwei 3—4 m hohen Türmen von 900 mm Durchmesser (einen für jeden Rohrstrang), welche leer sind, und in denen sich unreine Säure (Lecksäure) durch Kondensation von W. mit Salzsäuredämpfen niederschlägt, welche auch ziemlich schwefelsäurehaltig ist. Die Gase treten aus diesen beiden Türmen in zwei andere 5 m hohe Türme von 900 mm Durchmesser, welche mit Koks gefüllt sind und durch die schwache Salzsäure zur Waschung und Kühlung der Gase rieseln kann. Von hier gelangen die Gase durch je zwei leere Bombonnes, in welchen sich wieder wenig Salzsäure und Wasserdämpfe verdichten, nach den zur Kondensation mit W. bestimmten Bombonnes und den sich daran schließenden Plattentürmen. Jede Kondensationsabteilung besteht aus 6 Bombonnes à 300 l Inhalt mit Aufsatzrohren und einem Turm aus 9 Turnteilen von je 900 mm lichter Weite und 1 m Höhe, von welchen drei mit zusammen 60 Siebplatten und Ringen nach LUNGE und ROHRMANN ausgebaut sind; darüber befinden sich zwei mit Koks gefüllte Turnteile, um eine möglichst gute Kondensation zu erzielen, die übrigen sind leer. Das Detail der Anordnung kann hier leider nicht wiedergegeben werden, ebenso wenig wie die mannigfaltigen Versuche u. Abänderungen, welche zur Auffindung der Bedingungen nötig waren, unter welchen das Plattenturmsystem am günstigsten arbeitet. Die mühsamen und kostspieligen Versuche haben erwiesen, daß dieses System in der in Duisburg angewandten Einrichtung sich für Salzsäurekondensation geradezu glänzend bewährt. Die Ausbeute betrug unter den günstigsten Bedingungen 183,2 Teile Salzsäure von 20° B. auf 100 Teile Steinsalz. (Z. angew. Ch. 1894. 610—14. 15/10. Duisburg a. Rh.)

MEYER.

G. Lunge, Über Kondensation von Salzsäure durch Lunge-Rohrmann'sche Plattentürme. (Vgl. vorstehendes Ref.) Im Anschluß an die von LASCHE mit dem LUNGE-ROHRMANN'schen Plattentürmen gemachten Versuche und die dabei erhaltenen Betriebesresultate hebt LUNGE hervor, daß dieses System den beabsichtigten Zweck erreicht hat, die Rk. von Gasen auf Flüssigkeiten in einem unvergleichlich kleineren Raume und mit weitaus einfacheren Apparaten durchzuführen, als dies bis dahin für möglich gehalten wurde. Dazu kommt, daß die Kondensation der Salzsäure in dem von LASCHE beschriebenen Systeme vollkommener ist, als irgendwo bisher beobachtet wurde. Im einzelnen bemerkt LUNGE, daß durch Ersatz der in Duisburg verwendeten 15 untersten Platten mit 12 mm-Löchern, welche kaum eine kondensierende Wirkung ausüben, durch solche mit 7- oder 6 mm-Löchern, wahrscheinlich die Koksäule von 2 m erspart werden könnte, was auch schon LASCHE angedeutet hat. Wichtig ist ferner, daß bei so niedrigen Türmen gleich die erste Wasserverteilung sehr gut eingerichtet wird. Ein besonderes Interesse verdient der Umstand, daß schon sechs Thonflaschen von 300 l Inhalt genügten, um die Schwankungen in der Stärke der kondensierten S. in einer vollkommen hinreichenden Weise auszugleichen. Dieselben betragen etwa 0,6° B., ein Resultat, welches auch durch die riesigsten Koks-türme nicht übertroffen werden kann. Verbesserungsbedürftig ist das System noch bezüglich einer vollkommeneren Abkühlung. Bei der bisherigen Konstruktion der Plattentürme bilden die dicht aufeinander geschliffenen Tragringe der Platten einen inneren Cylinder, zwischen welchem u. dem äußeren Turmmantel sich eine beinahe ruhende Luftschicht befindet, welche naturgemäß der Abkühlung hinderlich ist. Die früher vorgeschlagene Teilung des Turmes in zwei übereinander gestellte Hälften, welche durch eine thönerne Kühlschlange verbunden sind, ist entschieden kostspieliger als die von Lasche angewandte 2 m hohe Koks-schicht. Eine Verbesserung in dieser Richtung bedeuten die von ROHRMANN konstruierten Cylinder, bei denen die Ringe

durch fest angeformte Ansätze ersetzt sind, wodurch der innere Cylinder und die isolierende Luftschicht ganz fortfallen. (Z. angew. Ch. 1894. 615—17. 15/10. Zürich.)

MEYER.

Chas. O. Curtman, *Über Beschaffenheit des Kaliumjodids Marke U. S. P.* Bei Untersuchung von Proben dieses KJ nach den Vorschriften der Pharmakopöe der Vereinigten Staaten (= U. S. P.) wurden folgende Unregelmäßigkeiten gefunden: 2 Proben gaben einen geringen, in A. (D. 0,928) unl. Rückstand, zeigten zu hohe Alkalität und enthielten gegen 0,8% Jodat. 4 enthielten Na, 5 H_2SO_4 , 6 HNO_3 , 5 weniger als die vorgeschriebenen 99,5% KJ. In 8 wurde Cl gefunden durch Füllen mit AgNO_3 und Ausziehen des AgCl mit Am_2CO_3 . Zur Ermittlung des J versuchte Vf. ein neues *titrimetrisches* Verf. auf Grund der Fällung von J durch Thalliumchlorür (HÜBNER, Spezia 1872. 713). $\frac{1}{100}$ N.-Leg. von TlCl (2,3907 g im Liter) wurden zu der etwa 0,16 g KJ haltenden zu prüfenden Leg. zugefügt, bis das Entstehen eines Nd. auf weiteren Zusatz nicht mehr deutlich zu erkennen war, dann wurde unter Tüpfelproben mit Natriumpaladiumchlorür zu Ende titriert. Die Tüpfelproben wurden in der Weise ausgeführt, daß auf einer Milchglasplatte mit einer 10%igen Na_2PdCl_4 -Leg. ein etwa 2 mm breiter Strich gezogen und getrocknet wurde; an dem einen Ende desselben wurde ein Tropfen einer gesättigten Leg. von TlJ (1:12000 W.) aufgebracht und mittels eines dünnen Glasstabes ein Tropfen der zu prüfenden Leg. quer durch den Na_2PdCl_4 -Strich gezogen; zeigte sich dann die Färbung (Schwärzung durch PdJ) in gleicher Schwäche wie die durch den Tropfen TlJ hervorgerufene, so war das Ende der Titration erreicht. Vf. u. andere erhielten auf diesem Wege übereinstimmende, nur um ein geringes von den nach MOHR's Titriermethode gefundenen abweichende Werte. (J. Amer. Chem. Soc. 16. 678—82.) SCHMITZ-DUMONT.

V. Panaotović, *Über Reinigung des Salpeters von Perchlorat*. Vf. untersuchte die KNO_3 -Vorräte der kgl. serbischen Pulverfabriken Stragare u. Obilicew nach dem Verf. von A. HELLIÖH (94. I. 875) auf Perchlorat, wobei er, ohne das Resultat zu beeinträchtigen, Ni-Schalen benutzte und ohne Zusatz von MnO_2 glühte. In sämtlichen Sorten fand sich Perchlorat. Von 180 Fässern, bezogen von einer besten Hamburger Firma, enthielten 122 über 0,25%. Hinsichtlich der Gefährlichkeit des Perchlorats führt er mehrere Beispiele von Selbstexplosion des Schwarzpulvers in obigen Fabriken an, die er auf erwiesenen Gehalt des verwandten KNO_3 an Perchlorat zurückführt. Die Entfernung dieser gefährlichen Beimengung erreicht Vf. durch Lösen des KNO_3 in h. W. zu 48° B., AuskrySTALLISIEREN unter Umrühren, bis die Lauge auf 25°C. abgekühlt ist u. 5—6maliges Waschen der Krystalle mit reinem W. Durch Eindampfen der bis 1,5% Perchlorat haltigen Mutterlauge auf 48° B. und KrySTALLISIEREN wie vorstehend wird ein Prod. mit 0,5% Perchlorat gewonnen, das nochmalig umkrySTALLISIERT wird. Als zulässigen Gehalt des KNO_3 an Perchlorat wird 0,02% gestattet. (Chem.-Ztg. 18. 1567.) SCHMITZ-DUMONT.

Joseph Heibling, *Fabrikation von Thonerde aus Thonen*. Nachdem man den Gehalt des Thones an Thonerde bestimmt hat, setzt man auf jedes Molekül Thonerde 3 Mol. Ammoniumsulfat und ein ungefähr gleiches Gewicht neutrales K-Sulfat hinzu. Das Ganze wird erweicht, gut gemischt und geht dann durch eine Ziegelmachine. Die hier gebildeten Ziegel werden auf 270—280° erhitzt. Bei dieser Temperatur zersetzt sich das Ammoniumsulfat in saures Sulfat NH_4HSO_4 und Ammoniak, das entweicht und natürlich aufgefangen wird. Das saure Ammoniumsulfat wirkt nun auf das neutrale K-Sulfat, das dadurch zu saurem Sulfat wird. Dieses zers. endlich den Thon und bildet Alaun. Die Ziegel werden dann methodisch ausgelaugt. Die Kieselsäure des Thons findet Verwendung zur Darstellung von Cement. Der Alaun wird durch UmkrySTALLISIEREN vom Eisen gereinigt, und seine Leg. kann mit dem abdestillierten Ammoniak gefällt werden, man erhält dabei neben Thonerde die ursprünglichen Salze,

das neutrale K- und NH_4 -Sulfat wieder. Unglücklicherweise ist aber die gefällte Thonerde gallertartig. Um sie körnig zu erhalten, breitet man den gepulverten Alaun auf Hürden aus, die man schichtenweise in einen Turm bringt. Man läßt durch denselben feuchtes, warmes Ammoniakgas streichen, das aus den Ziegeln abdestilliert. Dadurch erhält man ein Gemisch von Sulfaten und körniger Thonerde, die sich mit der größten Leichtigkeit auswaschen läßt. (C. r. 119. 609—10. [8/10.].) SACHSSE.

Seyd, Lötwasser. Um die freie Säure als Lötwasser zu umgehen, welche gesundheitlich viele Nachteile beim Löten mit sich bringt, trägt Vf. eine Kadmiumpchloridlag. auf das zu lötende Zink auf. Es tritt Zers. ein, und die dabei in Spuren freiwerdende Säure bildet Zinkchlorid, ebenso wie es die Salzsäure selbst macht; zugleich scheidet sich das Kadmium metallisch als Anflug auf der Oberfläche des Zinks ab. Das Kadmium geht später in das geschmolzene Zinnlot über, indem es dessen Leichtflüssigkeit befördert. Man erhält so eine unübertrefflich schöne Lötung. Die CdCl_2 -Lag. kommt als „SEYD'sches säurefreies Lötwasser“ in den Handel. (Pharm. Ztg. 39. 717. 13/10. Berlin.) PROSKAUER.

Mayan, Glasvergoldung. Hierzu benutzt man eine Goldchloridlösung 6—7 g zu 1 l) einerseits, eine Ätznatronlösung (50 g zu 1 l) andererseits. Man mischt $\frac{1}{2}$ Volum der Goldlösung mit $\frac{1}{2}$ Volum der Natronlösung und setzt auf 1 l der Mischung je nach Wunsch eines der nachstehenden Reduktionsmittel: 1. 3 ccm konz. Glycerin; ist das energichste Reduktionsmittel. — 2. 5 ccm 90% iger A. mit gleichen Teilen Glykoseleg. gemischt (40% Glykose). Hierdurch erhält die Vergoldung einen rötlichen Ton. — 3. 30 ccm einer Mischung von 90% A. und nachstehender Zuckerlag. Man löst 12 g weißen Zucker in 100 g destilliertem W., setzt 2 g Salpetersäure zu (1,34 spez. Gew.) und läßt das Ganze $\frac{1}{4}$ Stunde kochen. Die Lag. wird zu gleichen Teilen mit A. gemischt. — 4. 40 ccm Butyl-, Propyl- oder Amylalkohol, diese geben der Vergoldung einen besonderen Glanz. Die Vergoldung findet nach allen Seiten statt, doch ist sie nur zu gebrauchen, wenn sie von unten nach oben stattfindet; es muß also die Vorrichtung so getroffen werden, daß der Gegenstand, z. B. die Glasplatte, auf dem Bade schwimmt. Die Vergoldung wird mit W. gespült, getrocknet und gefirnist. (Techniker; Bayr. Ind. Gew.-Bl. 26. 587.) ARENDT.

A. Gawalowski, Komplette Analyse eines Weißweines von beanstandeter Zusammensetzung. Ein stark saurer blanker Weißwein, welcher nach kurzem Stehen im Stengelglas Gasperlen entwickelte, lieferte bei der Unters. folgende Daten:

D.	0,99857	Die Asche von 100 ccm enthält:	
Extrakt	2,299	Eisenoxyd und Thonerde . .	0,0035 g
A., Volumprocente	8,1	SO_2	0,0181 g
Asche	0,19	Chlor.	0,0470 g
Flüchtige Acidität	0,54	CO_2	0,0763 g
Bleibende Acidität	0,54	Kalk	0,0066 g
Zucker (linksdrehend)	0,2	Magnesia	0,0068 g
Glycerin	0,6	Kali	0,0209 g
Verhältnis des A. zum Glycerin		Natron	0,0052 g
wie	100 : 9,23	Phosphorsäure	0,0156 g
Verhältnis des Extraktes zur			
Asche wie	10 : 0,635		

Das Verhältnis von Kalk zur Magnesia und zur Phosphorsäure stellt sich in diesem Falle wie 7,5 : 7,7 : 17,73, während dasselbe in naturechten Traubenweinen 7,5 : 2,7 : 18,3 beträgt. Vf. stellt in einer Aschenmenge fest, daß die Phosphorsäure zum größten Teile an Magnesia gebunden ist, und erklärt infolge dessen den frag-

lichen Wein für verdächtig, mit Obstwein verschnitten zu sein, ein Verdacht, der durch die Prozessverhandlungen bestätigt wird. (Z. Nahrungs- u. Hyg. Waar. 8. 268 bis 269. 14/10.)
FROMM.

A. Maitre, Dattelweine und Feigenweine. Vf. analysiert drei Dattelweine A, B u. C und einen Feigenwein, welche er selber dargestellt hat. Der Wein A ist unter Zusatz von 2,5 g Weinstein und 0,25 g Natriumbisulfit erzeugt und bei einer Temperatur von über 30° durch Weinhefe vergoren, die anderen Weine sind unter Zusatz von 3,5 g Weinstein u. 0,25 g Natriumbisulfit bei einer Temperatur von unter 30° durch die Hefe des Dattelweins A vergoren. Die polarimetrische Ablenkung beträgt für die Weine B u. C +0,22° und +0,28°, der Feigenwein ist wenig linksdrehend. Der Alkoholgehalt schwankt zwischen 6° u. 8°, der Extraktgehalt beträgt für B u. C 15,6%, und 21,06% für A, welcher am meisten Mannit enthält, 32,732%. Der Wein A enthält etwa noch die ganze Menge des zugesetzten Weinstein, die anderen haben durch Auskrystallisieren viel davon verloren. Die große Differenz, welche die Zahlen für die reduzierenden Substanzen vor und nach der Inversion bei allen Weinen zeigen, deutet auf die Ggw. von 1—3 g Gummisubstanzen im Liter. Das Verhältnis der Gewichte des A. zum Glycerin ist in den Weinen B und C das gleiche wie in Traubenweinen, erhebt sich aber beim Wein A bis zur Zahl 16,5. Keiner dieser Weine enthält Tannin, alle enthalten Mannit, der Wein A 8,5 g, die anderen Weine weniger als 0,5 im Liter. Der hohe Mannitgehalt des Weines A ist verschuldet durch dessen hohe Vergärungstemperatur. (J. Pharm. Chim. [5.] 30. 339—44. Lyon.)
FROMM.

T. E. Thorpe, J. J. Hummel, W. H. Perkin, W. J. Russell, W. Abney, W. Stroud und B. Meldola, Die Einwirkung des Lichtes auf gefärbte Stoffe. In ähnlicher Weise, wie früher die roten Farbstoffe (93. II. 957), wurden die orangefarbenen und gelben Farbstoffe, die auf Wolle und Seide ausgefärbt waren, auf ihre Lichtbeständigkeit untersucht. Die Farbstoffe wurden nach ihrer Lichtbeständigkeit in drei Klassen eingeteilt. Die vergänglichsten Farben waren schon nach der ersten Exponierung vom 28/6. 93. bis 1/7. 93. fast vollkommen verblasst. Es gehören zu dieser Klasse alle basischen Farbstoffe, alle Nitrophenole mit Ausnahme des Ammonsalzes von Tetranitro- γ -diphenol, welches zu den beständigsten Farbstoffen gehört, u. alle hellgelben auf Aluminium- und Zinnbeizen ausgefärbten natürlichen Farbstoffe aus Gelbkraut. Pikrinsäure ändert im Lichte die Farbe von gelb in orange und Aurantia von orange in braun. Die größte Anzahl mäßig beständiger und sehr beständiger gelber Farbstoffe gehört zu den Azofarben. Besonders wichtig sind unter diesen diejenigen, in deren Zus. die Salicylsäure eingeht, nicht nur weil dieselbe bewirkt, daß die Farbstoffe lichtbeständige Lacke mit Chrom- und Aluminiumbeizen geben, sondern weil sie häufig den Farbstoffen auch in Abwesenheit einer Beize Lichtbeständigkeit verleiht. Die mit Aluminiumbeizen erhaltenen Farben sind ebenso lichtbeständig, wie die mit Chrombeizen, und die ersteren sind glänzender u. zeigen ein reineres Gelb. Die Zinnbeizen, die mit natürlichen gelben Farbstoffen so schöne Farben geben, empfehlen sich für adjektive Azofarben nicht. Sehr lichtbeständig sind die Azoxyfarbstoffe, und sie eignen sich deshalb vorzüglich zum Färben von Seide u. Baumwolle, während sie Wolle ungleichmäßig färben. Auch die Gruppe des Tartrazins ist wegen des Glanzes, der Reinheit und der Lichtbeständigkeit der Farben bemerkenswert. Die Beständigkeit der Alizarinorange ist größer als die der meisten übrigen Alizarinfarben, im Licht wird die Farbe, vermutlich wegen der Ggw. der Nitrogruppe dunkler. Auch bei den gelben Farbstoffen zeigt sich, daß das populäre Vorurteil, daß die künstlichen, aus den Bestandteilen des Steinkohlenteers hergestellten Farbstoffe weniger lichtbeständig seien als die natürlichen, falsch ist. (British Association [Section B.] Oxford Meeting; Chem. News 70. 154—55. 189—70. 183—85.)
BODLÄNDER.

des Korns liegen, weil sonst das Ferriobromid nicht so alle durch das Licht veränderten Moleküle gelangen könnte. Wegen der geringen Menge der durch das Licht beeinflussten Bromsilbermoleküle kann eine chemische Theorie allein nicht den Übergang des latenten in das sichtbare Bild erklären; es muß noch eine fermentartige physikalische Übertragung der Reduktion von den inneren Molekülen eines Korns auf die inneren hinzukommen. (Phot. Arch. 35. 305—8. 1 10.) Booc.

Ferd. Fischer, *Kohlenuntersuchungen*. (Fortz. zu 94. I. 435.) Eine große Reihe von Analysen von Kohlenproben aus verschiedenen Schichten einer Grube zeigt, wie großen Schwankungen die Zusammensetzung der aus demselben Schachte gelieferten Kohlen unterworfen sein kann. Der Kohlenstoffgehalt schwankte im einen Fa.le (Schacht I) von 76.3—83.2%, im anderen (Schacht II) von 74.5—83.1%, berechnet auf wasserfreie Kohle. Selbst die Kohlesubstanz desselben Flözes ist nicht gleich zusammengesetzt, wenn auch solche gewaltigen Schwankungen, wie sie STARY beobachtete (Steinkohlen Sachsens 1857), nicht konstatiert werden konnten. Es erziele sich jedenfalls, daß häufigere Untersuchung der für Fabriken gelieferten Kohlen wünschenswert ist. Für die Proben aus beiden Schächten ergaben sich folgende Grenzwerte:

	Asche	Schwefel	Kohlenstoff	Wasserstoff	Stickstoff	Sauerstoff
I.	1.2—5.0	0.4—2.0	83.8—85.3	4.7—5.2	1.3—1.9	8.0—10.0
II.	1.1—7.9	0.6—3.3	80.7—85.2	4.9—5.2	1.3—1.7	8.2—13.1

(Schluß folgt.) (Z. angew. Ch. 1894. 605—8. 15 10.)

Mayer.

W. A. Hoyer, W. H. Hinks u. A. V. H. Mary, *Ölgas*. Eine Untersuchung des von der „Citizens Fuel & Gas Company of Terre-Haut“ aus Petroleum dargestellten Gases. Es wird erzeugt in eisernen Generatoren von 20' Höhe bei 8" Durchmesser, welche bis 450 Kubikfuß per Minute Gas liefern. Dieselben bestehen aus übereinander liegenden Abteilungen, welche abwechselnd leer und durch schachartigen Aufbau feuerfester Ziegel ausgefüllt sind. Zur Erhitzung des Generators wird Öl u. Luft in die oberste und mittelste leere Abteilung eingeblasen, zur Erzeugung von Gas Öl in die oberste einfließen gelassen. Da das Gas zu reich für gewöhnliche Brenner ist, wird es beim Verlassen des Generators mit Luft gemengt, dann erst durch die Reinigungsapp. geführt. — Temperaturverhältnisse: Erhitzung u. Gasbereitung folgen sich in Zeiträumen von 7—10 Minuten. Die Temperaturen wurden ermittelt durch Beobachtung der F. verschiedener Salze, welche in einer an einem Eisenstab befestigten Eisenblechröhre durch ein Loch in der Generatorwand eingebracht wurden. So ergab sich als niedrigste Temperatur etwa 750° C. (KCl.) als höchste etwa 1000° C. (Na₂CO₃). — Zusammensetzung des Gases: Vier an verschiedenen Tagen ausgeführte Analysen zeigten CO, 0.8—2.3%; schwere Kohlenwasserstoffe 15.9—28.1; O 0.2—5.9; CO 0.0—1.8; CH₄ 32.3—44.8; H 6.1—20.5; N 3.5—33.5, englische Wärmeeinheiten 678.0—1025.0; S. per Kubikfuß 0.025 grain. Auffallend ist der geringe Gehalt an CO₂, trotzdem das Öl durch Dampf eingeblasen wird, demnach kann der Wasserdampf zwischen 900—1000° C. nicht das Gas oxydieren. — Leistungsfähigkeit: Die Ausnutzung wird durch Beschaffenheit des Generators, ob alt oder neu, und des Öles etwas variiert. Durchschnittlich braucht man zur Erzeugung von 1000 Kubikfuß Gas 1.5—2 Gallonen Öl zur Erhitzung des Generators und etwa 10 Gallonen für Gas. Bei Annahme von 678 engl. Wärmeeinheiten per Kubikfuß Gas u. 140 000 per Gallone Öl wird in dem Gas 40%, der Heizkraft des Öles erhalten. — Leuchtkraft: Die Messungen ergaben für Argandbrenner bei 5 Kubikfuß ständlichem Gasverbrauch 26.4 Normalkerzen, für kleinen Weibachbrenner 48.3, für großen 47.1. — Zusammensetzung der schweren Kohlenwasserstoffe: Dieselben bestanden hauptsächlich aus C₂H₆ und C₃H₈, daneben be-

trächtlich C_8H_8 u. 1,2% C_8H_6 . — Die Beschaffenheit des Teers wechselt je nach den Betriebsbedingungen von verhältnismäßig dünner zu dicker, zäher Konsistenz. Qualitativ zeigte er keine wesentlichen Differenzen. C_8H_8 u. Homologe sind nur in geringer Menge vorhanden, C_8H_{10} in beträchtlicher, auch $C_{10}H_{14}$ fand sich. Die ausführlich besprochenen analytischen Methoden bieten nichts Neues. (J. Amer. Chem. Soc. 16. 688—97. Chem. Labor. des Rose Polytechnic. 15/8.* Brooklyn.) SCHMITZ-DUMONT.

Bunte, Über die Bildung von Naphtalin und Benzin bei der Leuchtgasfabrikation. Naphtalin bildet sich in den Gasretorten nur bei starker Erhitzung. Anfangs ist das entwickelte Leuchtgas reich an Methan und arm an H, während am Ende der Destillation H vorwiegt. Wird Benzin überhitzt, so tritt unter Zers. des Benzins Naphtalin auf, das bekanntlich zu den stabilsten Verb. gehört. Ist die Temperatur noch höher, so wird die Dissociation der Kohlenwasserstoffe noch größer, und man erhält Anthracen u. Chrysen. Eine Tonne Teeröl liefert 170 kg Gas von D. 0,44. Diese Gasmenge enthält 1 kg 250 g Rohbenzin, entsprechend 0,95 kg Reinbenzin; der Rest besteht aus Toluol und dessen Homologen und aus Spuren von Naphtalin. Dieselbe Tonne Teeröl liefert ungefähr 50 kg Teer und 1,1 kg Ammoniakwasser, in denen 51 g Benzin, 41 g Toluol, 350 g Naphtalin, 70 g Phenol und 20 g Anthracen enthalten sind. Benzin verteilt sich also zu 96% auf das Gas und zu 4% auf den Teer, vom Toluol gehen 89% in das Gas und 11% in den Teer, und das Naphtalin verbleibt bis auf Spuren im Teer. Entgegen allgemeiner Annahme ist das Leuchtgas nicht mit Benzin gesättigt; es müßte dann viermal mehr Benzin enthalten und bei Eiskühlung Benzin abscheiden, was nicht der Fall ist. Hingegen ist das Leuchtgas mit Naphtalin gesättigt, obwohl es nur geringe Mengen davon führt; denn bei starkem Abkühlen wird Naphtalin ausgeschieden. Die Ausscheidung des Naphtalins führt Übelstände in den Vorlagen u. in der Leitung herbei, so daß es sich empfiehlt, alles Leuchtgas vor dem Konsum erst möglichst durch Abkühlen vom Naphtalin zu befreien. (Mining and Scientific Press 1893. 22/7.; Mon. scient. [4.] 8. 628.) HEFELM.

Carl Brendel, Über die Bestimmung des Heizwertes der Brennstoffe mit Hilfe des neuen Mahler'schen Kalorimeters. Namentlich durch die vergleichenden Vers. von BUNTE und von MAHLER darf es als erwiesen angesehen werden, daß man für die meisten praktischen Zwecke die Verbrennungswärme für Steinkohlen aus der durch die Analyse ermittelten prozentischen Zus. nach der DULONG'schen Formel berechnen kann. Daß eine direkte kalorimetrische Bestimmung des Heizwertes bessere Garantien bietet, ist allerdings nicht zu bezweifeln. Die früher für diesen Zweck konstruierten Apparate (FAVRE und SILBERMANN, BERTHELOT) sind zu kompliziert und kostspielig für Handelsuntersuchungen, während das Kalorimeter von MAHLER, welches in Deutschland noch wenig bekannt und erprobt ist, allen Ansprüchen an Einfachheit und Genauigkeit genügen dürfte. Das Wesen dieses Apparates besteht ebenfalls darin, daß der zu unters. Brennstoff in einer hinlänglich großen Verbrennungskammer mit widerstandsfähigen Wandungen in stark gepresstem Sauerstoff durch elektrische Zündung verbrannt und die Temperaturerhöhung des die Verbrennungskammer umgebenden, mit W. gefüllten Gefäßes beobachtet wird. Die Entzündung erfolgt durch einen zum Glühen gebrachten Eisendraht. Die Anordnung der MAHLER'schen Bombe macht die sonst bei kalorimetrischen Bestimmungen nötigen Korrekturen zum größten Teil überflüssig. Die Bombe wird aus mittelweichem Martinstahl von 55 kg/qmm Festigkeit und 22% Dehnung hergestellt. Die Wände sind 8 mm dick, der Inhalt beträgt 654 ccm. Äußerlich ist die Bombe vernickelt; im Inneren wird sie durch einen sehr dünnen Emailleüberzug gegen die schädliche Einwirkung der Verbrennungsgase geschützt. Diese Emailleschicht ersetzt das Platinfutter der BERTHELOT-VIEILLE'schen Bombe, welche mehrere 1000 frs. kostet, während der Preis des MAHLER'schen Kalorimeters 1050 Mark beträgt. In

dem aufschraubbaren eisernen Verschlussdeckel befindet sich zur Einführung des Sauerstoffes ein Hahn mit konischem Gewinde aus Nickeleisen, welches durch Sauerstoff nicht angegriffen wird. Durch den Deckel geht ferner eine Platinelektrode, von der ein Eisendraht zu der den Brennstoff tragenden Platinschale geht. Als Elektrizitätsquelle empfiehlt Vf. eine BUNSEN'sche Chromsäure-Tauchbatterie. Weitere Ausführungen des Vfs. beziehen sich auf die praktischste Form des Eisendrahtes, sowie die Anordnung seines Kontaktes mit den Platinstäben. Zum Schluss wird die Bestimmung des Wasserwertes des Kalorimeters, sowie seine Anwendung zur Heizwertbestimmung der Brennmaterialien genau beschrieben. (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. 1894. 751—68. Berlin. Lab. des Vereins für Rüb.-Ind. d. deutschen Reiches.) MEYER.

Fettsäuregehalt der Seifen. Baden verlangt bei Seifenlieferungen an staatliche Anstalten folgende Mindestgehalte an Fettsäuren;

1. Harte Seifen.		2. Weiche Seifen.	
Kernseife	60%	Naturkernseife	} 40%.
Halbkernseife	46 „	Glatte Seifen, grün, gelb oder braun	
Harzseife	60 „	Hellgelbe (Silber-) Seife	
Cocoseife	60 „		

Die harten Seifen dürfen freies Alkali nur in nicht merklicher Menge enthalten; bei Harzseifen dürfen die Harzsäuren höchstens $\frac{1}{2}$ der Gesamtfettsäuren betragen. (Höhere Anforderungen stellt die Stadt Breslau, weit höhere die Sächs. Staatsbahn. Der Ref.) (Seifenfabrikant 1894. 625; Pharm. Centr.-H. 35. 556.) HEFELMANN.

O. Aschan und Edv. Hjelt, Über finländisches Terpentinöl. 1. Terpentinöl aus Süd-Finland, gewonnen durch Dest. von Tannenwurzeln in Teeröfen, wurde fünfmal fraktioniert und gab 155—160° 7,1%; 160—165° 30,2%; 165—170° 22,6%; 170—175° 20,1%. Fraktion 1 bestand aus Pinen, bewiesen durch Darstellung des Pinenhydrochlorids u. Nitrosopinens. Die übrigen Fraktionen wieder destilliert, gaben zwei Hauptfraktionen 170—174° und 174—178°. Erstere enthielt Sylvestren, letztere Dipenten. Für das durch Isolierung als Hydrochlorid und Regenerierung mit Anilin gewonnene Sylvestren wurde K. 170—172° gefunden. Das Öl hat also gleiche Zusammensetzung wie die von ATTERBERG, TILDEN u. WALLACH untersuchten schwedischen u. russischen. — 2. Terpentinöl aus Nord-Finland, erhalten bei Dest. von Kieferstämmen. Fraktion 160—170°, verhältnismäßig unbedeutend, 170—174° 32,2%; 174—178° 21,5% enthielten Pinen und Dipenten. — 3. Terpentin, erhalten durch Dest. von harzreichem Holz mit Dampf. Hauptfraktion 155—160° 50%, hält viel Pinen; in den höheren Fraktionen ist Sylvestren, aber kein Dipenten vorhanden, woraus zu folgern, daß Sylvestren im Harze nordischer Nadelhölzer vorkommt, während Dipenten erst bei der Dest. durch Überhitzung aus Pinen entsteht. Durch Oxydation der Fraktionen aus nordfinischem Öl mit HNO₃ wurde Terebinsäure hauptsächlich aus den Pinen haltenden, Terephtalsäure aus den Dipenten haltenden Fraktionen gewonnen. (Chem.-Ztg. 18. 1566.) SCHMITZ-DUMONT.

Patente.

Schimmel & Co., Leipzig, Darstellung von Geraniol aus Citronellöl. Nach von den Erfindern vorgenommenen Unterss. von Citronellöl enthält dieses unter den alkoh. Bestandteilen in sehr beträchtlicher Menge einen Siedep. 230—235°, der sich mit dem Geraniol, dem wohlriechenden Bestandteil des Palmarosaöles u. der Geraniumöle, als identisch erwies. Zur Gewinnung des Geraniols wird das Citronellöl behufs Abschei-

dung des in demselben ebenfalls vorkommenden Citronellaldehyds, ($C_{10}H_{18}O$), mit einer Alkalibisulfidlsg. geschüttelt und dann mit alkoh. oder wsa. Alkalien erhitzt. Durch fraktionierte Dest. mit Wasserdampf oder im luftverdünnten Raume kann man nun das Geraniol von den übrigen Beimengungen befreien. Legt man auf die Gewinnung des Citronellaldehyds keinen Wert, so kann man das Citronellöl direkt mit Alkalien verseifen; dadurch wird der Citronellaldehyd im wesentlichen in hoch siedende polymere Produkte übergeführt, welche man durch Fraktionieren vom Geraniol trennen kann. Das gereinigte Geraniol siedet zwischen 232 und 234°. (Pbl. 15. 747. DRP. 76435. 29/3. 93.)

Eduard Bartz, Saargemünd, Herstellung eines an Phosphorsäure reichen Düngemittels. Hochprozentige Phosphorite werden mit LEBLANC-Sodarückständen, event. unter Zusatz von Salpeter, mehrere Tage lang durchgekocht. Die sich ergebende Mischung wird eingetrocknet. (Patentbl. 15. 786. DRP. 76 898. 28/10. 93.)

O. Helmers, Hamburg, Einwirkung von Schwefelsäure auf Mineralöle. Die sulfonierten Prod. werden zunächst mit einem Gemisch von A. und Chlf. oder Bzl. extrahiert, wodurch die organischen Bestandteile gelöst werden, während die anorgan. Salze zurückbleiben. Nach Verjagung des Lösungsmittels extrahiert man den Rückstand mit A. und erhält auf diese Weise die in W. unl. sulfonsauren Salze. Diese lassen sich auch dadurch gewinnen, daß man das ursprüngliche sulfonierte Produkt nur mit A. extrahiert. Beim darauffolgenden Extrahieren mit Chlf. oder Bzl. erhält man die in W. unl. Sulfone. Den schwefelhaltigen Stoffen werden medizinische Wirkungen zugesprochen. (Patentbl. 15. 700. DRP. 76 128. 19/1. 93.)

O. Helmers, Hamburg, Löslichmachen von Phenolen, Kohlenwasserstoffen etc. in Wasser. Phenole, Campher, Jod und andere in W. unl., in der Medizin verwandte Stoffe können dadurch in W. l. gemacht werden, daß man sie mit einem wasserlöslichen Bestandteil des Produktes vermischt, das man durch Behandlung gewisser, sulfidartig gebundenen Schwefel enthaltender Mineral- oder Harzöle mit Schwefelsäure erhält. (Patentbl. 15. 700. DRP. 76 133. 3/6. 93.)

J. Lux, Wien, Wiederbelebung gebrauchter Knochenkohle. Die Kohle wird, nach dem üblichen Auswaschen mit W. oder Behandeln mit Salzsäure und eventuell nach Verbrennen des untauglich gewordenen Kohlenstoffs durch starkes Glühen unter Luftzutritt, mit heißer Lsg. von roher Knochengallerte, sogen. Rohgelatine oder auch Leim von 12° B. oder mit frischem Blut getränkt, getrocknet u. in einem Knochenkohlenofen so lange gegülht, bis die Gallerte verkohlt u. so das mineralische Gerüst der Kohle mit einer neuen wirksamen Schicht tierischer Kohle überzogen ist. Nach Auswaschen mit h. W. ist die Knochenkohle dann zur Wiederbenutzung geeignet. (Patentbl. 15. 698. DRP. 75 976. 8/9. 93.)

Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh., Darstellung blauer beizenfärbender Farbstoffe aus Dinitroanthrachinon. Die im Verf. des Hauptpatentes verwendeten wasserlöslichen Farbstoffe können durch diejenigen ersetzt werden, welche entstehen, wenn man die Dinitroanthrachinone (1,4'-Di-o-nitroanthrachinon, α - oder β -Dinitroanthrachinon, bezw. rohes, durch Nitrieren des Anthrachinons dargestelltes Dinitroanthrachinon) a. durch Behandeln mit geeigneten Reduktionsmitteln, z. B. Zinnchlorür in alkalischer oder saurer Lsg., Schwefelammonium, Schwefelnatrium etc. in partielle Reaktionsprodukte überführt und diese mit rauchender Schwefelsäure mehrere Stunden bei 130° bis zum Eintritt der Wasserlöslichkeit erhitzt, oder b. in rauchender Schwefelsäure unter Zusatz von Zink, Zinn, Eisen, Kohle, Schwefel etc. mehrere Stunden bei 130° bis zum Eintritt der Wasserlöslichkeit erhitzt. — Die so erhaltenen Farbstoffe sind mit denen der Patente Nr. 67 102 und 72 685 im wesentlichen identisch, aber von höherem Reinheitsgrad. (Patentbl. 15. 702. DRP. 76 262. 9/6. 92. — III. Zus.-Pat. zu 67 102. 5/11. 91. — Vgl. C. 93. I. 1055 u. II. Zus.-Pat. zu 72 685. — Vgl. C. 94. I. 888.)

Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh., Darstellung blauer beizenfärbender Farbstoffe aus Dinitroanthrachinon. In den durch das Patent Nr. 67 102, sowie dessen Zusatzpatente Nr. 71 435, 72 685 und 76 262 geschützten Verf. zur Darst. blauer beizenfärbender Farbstoffe aus Dinitroanthrachinon läßt sich die

dort verwendete konz. Schwefelsäure durch andere, Sulfogruppen abspaltende Körper, insbesondere konz. Salzsäure, verd. Schwefelsäure von 50° B. oder andere Säuren, wie konz. Phosphorsäure, sowie auch durch W. allein bei erhöhter Temperatur ersetzen. (Patentbl. 15. 788. DRP. 76 941. 14/6. 92. — IV. Zus.-Pat. zu 67 102. 5/11. 91. — Vgl. C. 93. I. 1055. u. III. Zus.-Pat. zu 76 262 a. vorstehend.)

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., Darstellung von Nitrofarbstoffen der Rhodaminreihe. Ersetzt man in dem Verf. des Patents Nr. 75071 zur Darst. von Nitrosamin das Dinitrochlorbenzol ($\text{Cl}:\text{NO}_2:\text{NO}_2 = 1:2:4$) durch Pikrylchlorid ($\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}:\text{NO}_2:\text{NO}_2:\text{NO}_2 = 1:2:4:6$), m-Dinitro-p-chlortoluol ($\text{CH}_3:\text{Cl}:\text{NO}_2:\text{NO}_2 = 1:4:3:5$), m-Dinitro-o-chlortoluol ($\text{CH}_3:\text{Cl}:\text{NO}_2:\text{NO}_2 = 1:2:3:5$), o-Nitrobenzylchlorid oder p-Nitrobenzylchlorid und läßt diese Körper auf Rhodamin (salzsaures Tetraäthyl, bezw. Tetramethyl-m-amidophenolphthalein) unter Zusatz von Alkali oder auf Rhodaminbase (Tetraäthyl-, bezw. Tetramethyl-m-amidophenolphthalein) ohne Zusatz von Alkali in alkoh. Lsg. einwirken, so erhält man neue, dem Nitrosamin analoge rote Farbstoffe, welche wie dieses tannierte Baumwolle etwas blauer u. bedeutend echter, Wolle wesentlich gelber als Rhodamin anfärben. (Pbl. 15. 749. DRP. 76504. 20/12. 92. — Zus.-Pat. zu 75071. 29/10. 92. — C. 94. II. 351.)

Henry Parkhurst Wells, New-York, Herstellung eines festen Farbstoffs aus Blauholzextrakt. Flüssiges Blauholzextrakt von 1,255 spez. Gew. wird bei etwa 60° mit einer Lsg. von Alkalinitrit behandelt, bis die Gasentwicklung nachgelassen hat, und die Mischung genügend verdampft ist, um beim Abkühlen eine feste Masse zu bilden, welche sich pulverisieren läßt. Auf diese Weise wird ein schwarzes Pulver erzeugt, welches in k. W. l., in h. W. außerordentlich ll. ist. Der Farbstoff kann auf Wolle in derselben Weise gefärbt werden wie Blauholz. (Pl. 15. 749. DRP. 76500. 8/2. 93.)

Badische Anilin- u. Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh., Darstellung von braunen, substantiven Farbstoffen der α -Phenylendiaminreihe aus p-Amidobenzolazosäure. Wertvolle braune, substantive Farbstoffe entstehen, wenn man die in der Patentschrift Nr. 46737 genannte und beschriebene p-Amidobenzolazosäure mit Chrysoidinen bezw. Chrysoidinsulfosäuren oder aber mit Vesuvin kuppelt. Die auf diese Weise entstandenen Farbstoffe färben ungebeizte Baumwolle außerordentlich intensiv und in schönen braunen Tönen an u. sind sehr wasch- u. luftecht. (Pbl. 15. 787. DRP. 76816. 27/10. 92.)

Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh., Darstellung von Naphtazarin aus α, α' -Dinitronaphtalin. Gleich dem α, α' -Dinitronaphtalin läßt sich auch das α, α' -Dinitronaphtalin beim Erhitzen mit Schwefelsäure, unter Zugabe geeigneter Reagenzien, in ein Zwischenprodukt verwandeln, welches z. B. durch Kochen mit verdünnten Säuren in Naphtazarin übergeführt werden kann. Als solche Reagenzien eignen sich eine große Anzahl von Reduktionsmitteln, insbesondere aromatische Amine, z. B. Anilin, α -Naphthylamin, Phenylhydrazin etc.; ferner verschiedene Metalle wie Zinn, Eisen etc., und reduzierende Salze derselben, sowie manche andere organische u. unorganische, reduzierend wirkende Körper. Während bei der Darst. von Naphtazarin aus α, α' -Dinitronaphtalin die Anwendung einer stärkeren Schwefelsäure als einer solchen von 66° B. vorteilhaft ist, liefert hier gerade eine Säure von 66° B. und weniger die besten Resultate. (Pbl. 15. 787. DRP. 76992. 10/10. 93.)

Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh., Darstellung grüner, blauer Beizenfarbstoffe aus Tetraalkyldiamidobenzhydrolen. Blaue bis blaugrüne, beizenfärbende Diphenyl-naphtylmethanfarbstoffe werden erhalten, wenn man Tetraalkyldiamidobenzhydrole mit α_1 -Amido- β_1 -naphtol- β_1 -sulfosäure kondensiert, die entstandene Leukoverb. durch vorsichtige Oxydation in den zugehörigen Farbstoff überführt und letzteren entweder durch weitere Oxydation und darauffolgendes Behandeln mit schwach reduzierenden Agenzien oder durch Kochen mit verd. Sodalg. oder mit Alkalien in den blaugrünen Beizenfarbstoff umwandelt. (Pbl. 15. 787. DRP. 76931. 30/12. 93.)

Schluss der Redaktion: den 13. Nov. 1894.

Das deutsche Drama

in den

literarischen Bewegungen der Gegenwart.

Vorlesungen, gehalten an der Universität Bonn

von

Berthold Lizmann,

Professor der neueren deutschen Literaturgeschichte.

— **Erste und zweite Auflage.** —

1894. 4 M.; geb. 5 M.

Aus dem Inhaltsverzeichnis: Die patriotische Lyrik — Das Heldenlied — Der Roman (Freytag, Ebers, Spielhagen) — Der Schülerpreis — Paul Lindau u. Genossen — Theaterfreiheit und Operette — Richard Wagner — Die Weininger — Wilbenbruch — Stürmer und Dränger von einst und heute — Ibsen — Gerhart Hauptmann — Sudermann.

In den weitesten Kreisen der Literaturfreunde hat das Lizmannsche Buch Aufsehen erregt; nicht nur weil ein jüngerer Gelehrter, ein Vertreter der deutschen Literaturgeschichte vom Katheder herab die modernsten Erscheinungen der Literatur behandelt — an sich schon ein Ereignis —, sondern auch wegen der frischen Sprache, welche die Vorlesungen durchzieht, der freimüthigen alles Gelehrtenstaubes baren Anschauungsweise. Als Probe des Textes diene die hier folgende Einleitung der fünfzehnten Vorlesung:

„Sudermann, der jetzt in der Mitte der Dreißiger steht, ist insofern ein „besonder Voß“ gefallen, als er zwischen zwei Feuer geraten ist.

Angstlichen Gemüthern gilt er als ein verwegener Umstürzler, dem nichts heilig ist und der mit seiner Privatist und Unstillschkeit Gift und Verderben in das reine Gemüth des deutschen Volkes hineinträgt. Aber während so den einen Sudermann für der Teufel Erbsen gilt, während noch unlängst die besorgten Väter der Stadt Trefeld durch Poligelverbot sich gegen die Entweihung der sittlichen Schaubühne (auf der natürlich nie Offenbachsche Operetten gegeben worden sind!) durch ein Sudermannsches Drama glaubten schützen zu müssen, wollen die Reuesten von der strengsten Obervanz gar nichts von ihm wissen. In ihren Augen ist er ein halber Reaktionsär, sie reden von ihm in einem Ton wie etwa Eugen Richter von den Nationalliberalen, und lassen ihn höchstens als so eine Art Paul Lindau, amte verbesserte Auflage gelten.

Nun wenn wir den entsetzenden Ton auf das „verbessert“ legen, können auch wir, die wir Sudermann weder für einen Sittenverberber noch für einen literarischen Reaktionsär halten, Sudermann als Komparsativ von Lindau wohl gelten lassen.

Nicht als ob wir damit zugeben wollten, daß zwischen dem flachen Routinier der sechziger Jahre, bei dem, auch wenn er die großen tiefen Register zieht, immer in der Oberstimme, wider Willen des Musikanten, Reminiscenzen an Pariser Leben anfliegen, und dem ernsten, mit eisernen Fäusten ausgedenken und die Seelen aufkühlenden Dramatiker der neunziger Jahre irgend eine innere Geistesverwandtschaft bestünde. (Werde das Gegenteil ist der Fall. Wohl aber in dem Sinne, daß Sudermann, wenn nicht alles trägt, beufen erscheint die Aufgabe rein zu lösen, deren einst Lindau mit allerlei importierten Kunststücken Herr zu werden sich vermaßen; nämlich, das, was aus Deutsche der Gegenwart an sozialen und sittlichen Aufgaben beschäftigt und bedrängt, dramatisch zu gestalten. Lindau konnte, ganz abgesehen von seinen unzu-

länglichen künstlerischen Mitteln, diese Aufgabe nicht lösen, weil ihm die Hauptvorbedingung dafür fehlte: der Ernst und der moralische Mut, der auf die Gefahr hin zu verlegen, die Probleme an der Wurzel faßt und, indem er ohne Rücksicht auf Freund und Feind den Finger in die offene Wunde legt, dadurch eben Volksgenossen an seine Willkür mahnt, mitzuwirken zur Heilung. Gerade diese Eigenschaften aber sind es, die wir an Sudermann, je mehr er sich entwickelt, schätzen lernen. Und sie sollten unsere konfessionellen Selbstsporne und ihre gebantenlosen Nachbeter schon längst darüber belehrt haben, daß hier allerdings nicht für junge und alte Naive beiderlei Geschlechter, sondern für ernste Männer und ernste Frauen Schreibende Dichter ein Recht darauf hat, nicht mit den Rotheichstiftellern des Tages über einen Kamm geschoren zu werden.

Sudermann ist der geborene Satiriker. Nicht einer von der zahmen Sorte, die nur kitzeln und trauern, sondern einer vom Schläge Juvenals, der mit grimmiger Genugthuung seine Stachelpeitsche schwingt, daß aus dem weichen wollüstigen Fleisch das Blut emporspritzt und die Reflexionen, die nicht mehr erdröhen können, wenigstens ihr Gesicht verhallen, damit man nicht sieht, wie im Angktschweiß ihre Schminke in Tropfen zerfließt.

Aber er ist noch mehr als das. Er ist auch ein Poet, dessen Auge in die Tiefen des menschlichen Herzens sieht, und der für das Reiben und die Leidenschaften der Menschheit, die in ihrer Dual verstrickt, nun auch das lösende und befreiende Wort findet. Freilich nicht in dem Sinne jenes trivialen Idealismus, der den Begriff „Idealismus“ überhaupt in Mißkredit gebracht hat, der sinnlich täuschend unüberbrückbare Gegensätze durch eine Phrasen, eine Pöle sich auszugleichen vermüht, sondern in dem Sinne, daß er der gequälten ringenden Menschheit seiner Zeit ihr eigenes Spiegelbild vorhält, und dem Einzelnen sein eigenes Leid als das kleine Gölle an einer großen Reite zeigt, an der alle seines Volkes und seiner Zeit zu tragen haben.

Am wenigsten tritt dieser Zug noch in der „Ehre“ hervor, am stärksten und reinsten in der „Heimat“...

Platinschmelze und Platinaffinerie

der Tentelew'schen chemischen Fabrik bei St. Petersburg. [140]
Chemisch reines Platin in Barren, Blech, Draht (hart oder weich), Tigel, Schalen, Konzentrationsgefäße für Schwefelsäure und sonstige Geräte, auch nach Zeichnung. Platinbruch wird in Zahlung genommen. — Adresse:

Tentelew'sche chemische Fabrik, St. Petersburg.

Die körperliche Erziehung der Jugend. Von **Angelo Mosso**, Professor in Turin. Übersetzt von Joh. Glinzer (Verlag von Leopold Voss in Hamburg). Preis $\mathcal{A}$ 3.—

Aus dem Inhalt: Die moderne englische Erziehung. — Die körperliche Erziehung auf den Universitäten. — Die Colleges und die Stundenpläne in den Schulen Englands und des Kontinents. — Die Entwicklung des Turnens. — Beurteilung des deutschen Turnens. — Das athletische Turnen. — Die militärische Ausbildung und die „bataillons scolaires“. — Das Schießen nach dem Ziel. — Der Tornister. — Die Märsche.

Das Buch des berühmten Physiologen wird in allen Kreisen, die sich berufsmäßig oder aus Liebhaberei mit der körperlichen Ausbildung der Jugend befassen, Aufsehen erregen.

Für militärische Kreise wird das Buch von besonderer Bedeutung sein. Denn der Verfasser erörtert eingehend, auf Grund seiner Erfahrungen als Physiologe und als Militärarzt, die Voraussetzungen für die beste körperliche Ausbildung der männlichen Jugend, um sie zum Ertragen der mannigfachen Anstrengungen und Beschwerden des Dienstes in Kriegs- und Friedenszeiten zu rüsten.

In Kreisen der Turner werden diese Erörterungen allerdings Aufsehen erregen, denn der Verfasser weist nach, daß das deutsche Turnen keineswegs einer gleichmäßigen Ausbildung des Körpers dient, daß es vielfach einseitig einzelne Muskelgruppen zum Schaden der allgemeinen Kräftigung ausbildet, daß es vielmehr Athleten, als zur Ertragung der militärischen Strapazen geeignete Jünglinge hervorbringt.

Ganz besonders Wert legt er im Gegensatz zum Turnen auf gymnastische Übungen und verschiedene Arten von Spielen, die ja in jüngster Zeit auch in Deutschland besondere Pflege erfahren, bekanntlich auch amtlich und ärztlich empfohlen werden.



„Universal“-Knet- und Misch-Maschine.

Patent Werner-Pfleiderer.

[93



Schutzmarko.

Beste Maschine für alle in der chemischen, pharmazeutischen und keramischen Industrie vorkommenden Mischungen, Knetungen, Malazierungen, Incorporierungen, Emulsionen etc.

Ferner Spezialitäten:

Walzwerke, Pressen, Pillenmaschinen, Siebmaschinen etc.

Werner & Pfleiderer,

Cannstatt — Berlin — Wien — Paris — London.

Pa. Referenzen. Patente in allen Ländern.

72 nur höchste Auszeichnungen. Chicago 1893: 2 Medaillen, 6 Diplome.

Prospekte gratis und franco. Versuche werden kostenlos vorgenommen.

Central-Blatt.

Vollständiges Repertorium
für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie.

Redaktion: Professor Dr. Rudolf Arendt
in Leipzig-Gohlis, Sidonienstrasse 7, I.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Dr. G. BODLÄNDER in Clausthal i/H. — Dr. E. FROMM in Freiburg i. B. — Dr. HEFFELMANN in Dresden. — Prof. Dr. JANECK in Agram. — Dr. RICH. JOS. MEYER in Berlin. — Dr. F. MUHLENT in Prag. — Prof. Dr. W. NERNST in Göttingen. — Prof. Dr. F. NIES in Hohenheim. — Prof. Dr. R. SACHSSE in Leipzig. — Dr. A. SAUER in Heidelberg. — Dr. V. WACHTER in Nördlingen. — Dr. A. WIHTOL in St. Petersburg.

Verlag von LEOPOLD VOSS in HAMBURG, Hohe Bleichen 34.

LXV. Jahrgang (IV. Folge. VI. Jahrgang) Band II.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände.

Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben. Preis des Bandes 30 Mark.

Inhalt: Apparate. W. K. Gird, Aräometer für die Zuckeranalyse 913. — C. Riee „Lysimeter“, ein Apparat zur Löslichkeitsbestimmung 913. — Fassbender und Engels Filtrier- und Fällungsapparat 913.

Allgemeine und physikalische Chemie. W. Louguinine, Latente Verdampfungswärme der gesättigten Alkohole der Fettreihe 915. — E. Paternò und C. Montemartini, Das p-Xylol als Lösungsmittel bei kryoskopischen Unters. 915; Maximum der Temperaturerniedrigung beim Erstarren von Gemischen 915. — F. Garelli u. C. Montanari, Kryoskopisches Verhalten von Substanzen mit gleicher Konstitution wie das Lösungsmittel 915. — F. Stohmann, Kalorimetrische Unters. 916.

Organische Chemie. P. S. Moljawko-Wisotzki, Die Unters. des Haferfettes 918. — A. Berg, Unters. über die Chlorderivate der zusammengesetzten Ammoniak 918. — Karl Zulkowski und Boh. Franz, Die Veränderung der im heißen Glycerin gelösten Stärke 918. — Martin Krüger, Das Verhalten von Harnsäure, Adenin und Hypoxanthin zu Kupfersulfat und Natriumdisulfid, resp. Natriumthiosulfat 918. — P. C. Plugge, Über die Identität von Sophorin und Cytisin 920.

Gärungschemie und Bakteriologie. Emil Chr. Hansen, Untersuchungen über die Essig bildenden Spaltpilze 920. — J. Filipowsky, Hämoglobin und seine Derivate als Nährboden für pathogene Bakterien 921.

Physiologische Chemie. Leon Lilienfeld, Blutgerinnung 922. — H. Cohn, Kakao als Nahrungsmittel 922. — Wacław v. Moraczewski, Verdauungsprodukte des Caseins und ihr Phosphorgehalt 923.

Pharmazeutische Chemie. C. Bins, Zur pharmakologischen Kenntnis der Halogene 924. — R. H. Haack, Über wasserlösliche Kohlenwasserstoffe 924. — Ed. Schär, Über die Zersetzbarkeit des Jodoforms in seinen Lösungen 924. — H. Thoms, Über Thioform 924. — Vincenzi, Vittorio, Über Pyrogallolwismut 925. — G. Griggi, Über den Nachweis freier Benzoësäure im Benzonaphtol 925. — Hans Hammerl, Über den Desinfektionswert des Trikresols (Schering) 925. — Suchanek, Über Gymnema sylvestre 926. — S. Rabow, Bemerkungen über vorstehende Mitteilung des Herrn Dr. Suchanek über Gymnema sylvestre 926. — C. Engler und E. Dieckhoff, Über wasserlösliche Kresolpräparate 926.

Mineralogische und geologische Chemie. C. Rammeisberg, Über die chemische Natur des Stauroliths 927. — C. Klein, Optische Studien an Granat, Vesuvian und Pennin 927. — C. Friedel, Über die chemische Zusammensetzung des Apophyllits 928.

G. Rousseau und H. Allaire, Neue Untersuchungen über die chlorierten Boracite 929. — G. Hinrichs, Vorläufige Mitteilung über einen neuen Typus der Steinmeteoriten 929.

Analytische Chemie. Erchenbrecher, Bestimmung von Chlor in Brom 930. — J. J. Couvée, p-Diazobenzolsulfosäure als Reagens bei der Trinkwasseruntersuchung 930. — W. P. H. v. Drieffen Mareeuw, Trennung von Acetanilid, Antipyrin und Phenacetin 930. — Ulbricht, Nachweis des Mutterkorns in Kleien 931. — Victor Lieblein, Die Bestimmung der Acidität des Harns 931. — L. Kutusow, Die Anwendung der Kolorimetrie zur quantitativen Bestimmung der Pikrinsäure in ihren Verbindungen mit organischen Basen 932. — M. Krüger und C. Wulff, Methode zur Bestimmung der sogen. Xanthinkörper im Harn 933. — Louis Delaye, Vollständige Analyse des Weines 933. — C. Violette, Mitteilungen über Butter und Margarine 933.

Patente 934.

Namenregister.

Allaire, H. 929.	Filipowsky, J. 921.	Louguine, W. 915.	Rice, C. 913.
Berg, A. 918.	Franz, B. 918.	Lieblein, V. 931.	Rousseau, G. 929.
Binz, C. 924.	Friedel, C. 928.	Lilienfeld, L. 922.	Schär, E. 924.
Cohn, H. 922.	Garelli, F. 915.	Moljawkow - Wisotzki,	Stohmann, F. 916.
Couvée, J. J. 930.	Gird, W. K. 913.	P. S. 918.	Suchanek 926.
Delaye, L. 933.	Griggi, G. 925.	Montanari, C. 915.	Thoms, H. 924.
Dieckhoff, E. 926.	Haack, R. H. 924.	Montemartini, C. 915.	Ulbricht 931.
Drieffen Mareeuw, W.	Hammerl, H. 925.	Moraczewski, W. v.	Violette, C. 933.
P. H. v. 930.	Hansen, E. C. 920.	923.	Vittorio, V. 925.
Engels 913.	Hinrichs, G. 929.	Paternò, E. 915.	Wulff, C. 933.
Engler, C. 926.	Klein, C. 927.	Plugge, P. C. 920.	Zulkowaki, K. 918.
Erchenbrecher 930.	Krüger, M. 919. 933.	Rabow, S. 926.	
Fassbender 913.	Kutusow, L. 932.	Rammelsberg, C. 927.	

Alleinige Inseraten-Annahme
bei **Eudolf Mosse**
Annoncen-Expedition
für sämtliche Zeitungen
Deutschlands u. d. Auslands.

Hamburg, Berlin, Breslau, Chemnitz, Cöln a. Rh., Dresden, Frankfurt a. M., Leipzig, Magdeburg, Mannheim, München, Nürnberg, Prag, Stuttgart, Wien, Zürich, London.

Anzeigen.

Insertions-Gebühren
für die
60 mm breite Petitzeile
20 Pfennige.

Soeben erscheint:

100 000 Artikel.	16 Bände geb. à 10 M. Unentbehrlich für Jedermann.	16 500 Seiten Text.
Brockhaus' Konversations-Lexikon. 14. Auflage.		
9 500 Abbildungen.	Jubiläums-Ausgabe. 300 Karten, 130 Chromos.	980 Tafeln.

Platinschmelze und Platinaffinerie

der Tentelew'schen chemischen Fabrik bei St. Petersburg. [140
Chemisch reines Platin in Barren, Blech, Draht (hart oder weich), Tiegel, Schalen.
Konzentrationsgefäße für Schwefelsäure und sonstige Geräte, auch nach Zeichnung.
Platinbruch wird in Zahlung genommen. Adresse: [Google](https://www.google.com)

Tentelew'sche chemische Fabrik, St. Petersburg.

Chemisches Central-Blatt.

1894 Band II.

Nr. 23.

5. Dezember.

Apparate.

W. K. Gird, Aräometer für die Zuckeranalyse. Dasselbe besteht aus dem Hauptrohr *A*; dem Überlaufrohr *B*, welches bei *C* ein trichterförmiges Loch hat zur Verhütung von Heberwirkung durch *G*; dem Kolben *D*; dem drehbaren, 5° der Aräometerteilung über der Flüssigkeitsoberfläche stehenden Zeiger *E* u. dem genau 26,048 g wiegenden Saccharometer *F*. Man schließt *G* mit dem Finger, gießt die *Lsg.* in *A* ein, bis sie bei *C* steht, streicht den Schaum über dem Rohr *A* ab u. läßt durch Öffnen von *G* die überschüssige *Lsg.* abfließen, wobei der letzte am Rohre hängende Tropfen entfernt werden muß. Nun wird *D* unter *G* gebracht und *F* eingesetzt. Der letzte an *G* hängende Tropfen wird mit dem Hals von *D* abgefangen. In *D* befindet sich dann das bei der Arbeitstemperatur dem Saccharometergewicht entsprechende Volum der *Fl.* Man liest die Grade (Brix) ab, nachdem man den Zeiger *E* an die Skala gedreht hat, und addiert 5°, entsprechend der Höhe von *E* über der Flüssigkeitsoberfläche. (J. Amer. Chem. Soc. 16. 676. 28/6. [8/6.]*] Chem. Kongress S. Francisko.)

SCHMITZ-DUMONT.

C. Rice, „Lysimeter“, ein Apparat zur Löslichkeitsbestimmung. Derselbe ermöglicht, von einer bei höherer Temperatur hergestellten *Lsg.* ein Quantum zu entnehmen, ohne durch Abkühlung, Verflüchtigung des Lösungsmittels oder mitgerissene ungelöste Substanz Fehler in die Bestimmung zu bringen. Er besteht aus einem Glasrohr *a*, 15 cm lang bei 1 cm äußerem Durchmesser, oben durch Glasstopfen *c* verschlossen, unten durch Einschnürung des Rohres becherförmig gestaltet. In diese Abschnürung ist der bei *f* durchlochte Einsatz *e* und der Stopfen *b* eingeschliffen. *e* wird mit Baumwolle ausgefüllt, in das Rohr eingesetzt und durch einen um die Rohrverengung geschlungenen und über die Öffnung von *e* geführten Platindraht befestigt, dann wird das Rohr am anderen Ende durch den Stopfen geschlossen in die *Lsg.* eingeführt. Bei kostbaren Lösungsmitteln stellt man die *Lsg.* zweckmäßig in einem Reagensglas von entsprechend größerer Weite als der Apparat her. Hat der Apparat die Temperatur der *Lsg.* angenommen, so wird der Stopfen herausgezogen, und die *Fl.* filtriert durch den Wattepfropf in das Rohr. Ist dies genügend gefüllt, so wird es verschlossen, herausgehoben, umgedreht und nach Entfernung von *e* mit Stopfen *b* verschlossen, äußerlich gereinigt u. erkaltet gewogen. Das erhaltene Gewicht, vermindert um das des mit dem Lösungsmittel gefüllten Apparates, entspricht der gelösten Substanzmenge. (J. Amer. Chem. Soc. 16. 715—17. 11/7.)

SCHMITZ-DUMONT.

Fassbender und Engels, Filtrier- und Fällungsapparat. Bezweckt, sehr feinkörnige, leicht oxydierbare u. demzufolge leicht durchlaufende Ndd. durch Schütteln schnell grobkörnig, bzw. flockig zu machen. Konstruktion ist aus Fig. 66 ersichtlich. Zu fällende *Fl.* u. Fällungsmittel werden, wenn nötig, vorher erhitzt, in dem Gefäß zusammengebracht und 5—10 Minuten kräftig geschüttelt. Bei Fällungen in der Kälte genügt Verschluss mit einfachem Gummipfropfen, bei Fällung in der Hitze ist in den Stopfen der Kugelfiltrier einzufügen, dessen Konstruktion ein Herauspritzen

von Fl. durch entweichende Gase oder Schütteln verhindert. Die in den Trichter gedungenen Mengen der Fl. müssen ab u. zu zurückgespült werden. Zum Filtrieren wird der Apparat so über den Trichter gestellt, daß das Ende des kürzeren Hahnrohrs tiefer steht als der Filterrand, u. das andere zentral in das Filter ragt. Der Kugeltrichter wird verschlossen, u. die Hähne werden geöffnet, worauf die Filtration

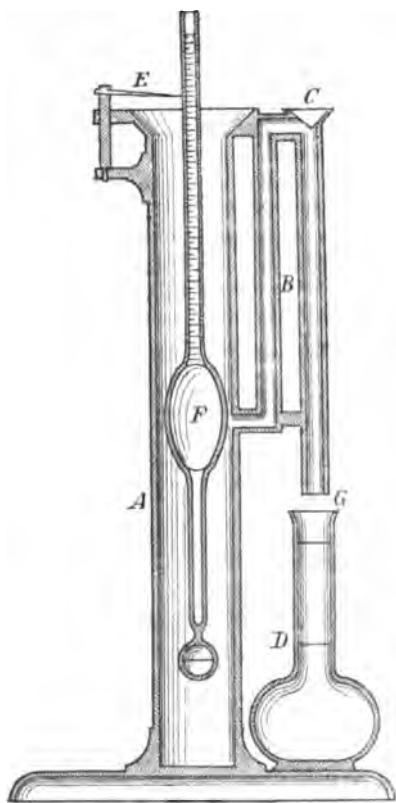


Fig. 64.

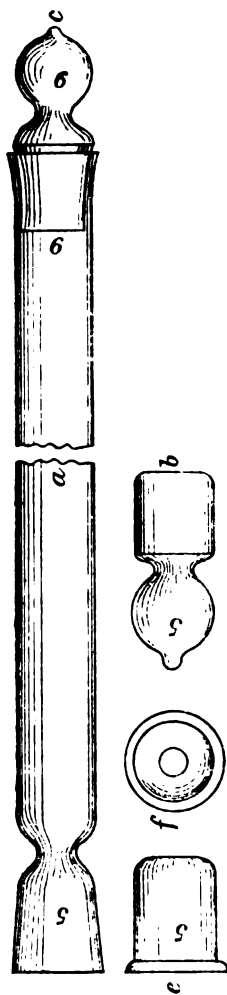


Fig. 65.



Fig. 66.

automatisch vor sich geht. BaSO_4 konnte in dem Apparat nach kalter Fällung durch 5 Min. Schütteln klar filtriert werden, ebenso ZnS , MnS etc. Der Apparat wird geliefert von WARMBRUNN, QUILITZ & Co., Berlin. (Chem.-Ztg. 18. 1616.) SCHMITZ-D.

Allgemeine und physikalische Chemie.

W. Louguinine, *Latente Verdampfungswärme der gesättigten Alkohole der Fettreihe*. Die zu der Unters. benutzten Substanzen waren absolut rein, namentlich frei von jeder Spur W. und während des Vers. selbst vor der Feuchtigkeit der Luft geschützt. Vf. benutzte die von V. REISS bestimmten spezifischen Wärmen. *Äthylalkohol*. Es wurden 11 Verss. bei einem Druck von ungefähr 750 mm gemacht. Das Mittel von allen Verss. ist 201,42 cal. Diese Zahl ist niedriger, als die von anderen Forschern gefundenen Zahlen. Wahrscheinlich ist diese Thatsache den großen Vorsichtsmaßregeln zu danken, die Vf. ergriffen hat, um jede Feuchtigkeit fern zu halten. *Normaler Propylalkohol*. Das wahrscheinlichste Mittel für die Verdampfungswärme dieses Alkohols ist 164,07 cal. *Isopropylalkohol*. Mittel 159,72 cal. Da die spezifische Wärme dieses Alkohols nicht bekannt ist, so benutzt Vf. zur Berechnung die Zahl, die für den normalen Propylalkohol angegeben ist. Es ist dies erlaubt, da im allgemeinen die spezifischen Wärmen der isomeren Verbb. nicht sehr verschieden von einander sind. *Normaler Butylalkohol*. Mittel von vier Versuchen 138,18 cal. *Isobutylalkohol*. Auch hier wurde zur Rechnung die Zahl für die spezifische Wärme des normalen Butylalkohols benutzt. Mittel 136,16 cal. *Gärungsamylalkohol*. Mittel 118,15 cal. *Amylenhydrat*. Mittel 110,37 cal. Alle diese Bestimmungen wurden bei einem Druck ausgeführt, der zwischen 745 u. 755 schwankte. Sie sind also vollkommen unter einander vergleichbar. (C. r. 119. 601—4. [8/10.*]) SACHSSE.

E. Paternò u. C. Montemartini, *Das p-Xylol als Lösungsmittel bei kryoskopischen Untersuchungen*. Nach den Unterss. der Vff. verhält sich das p-Xylol dem Benzol in dieser Beziehung ganz gleich. Die KW-stoffe, Äther, Anhydride und die neutralen Verbb. im allgemeinen verhalten sich in der Lag. des p-Xylols in normaler Weise. Die Säuren geben dagegen eine molekulare Erniedrigung, die ca. die Hälfte der normalen beträgt. Die Alkohole geben eine normale oder fast normale Erniedrigung in verd. Lsgg., die sich rasch mit der Konzentration vermindert, u. die Phenole zeigen, wenn auch viel weniger ausgesprochen, dasselbe Verhalten wie die Alkohole. Nur Thiophen und Pyrrol verhalten sich anders wie in Bzl. Während sie in Bzl. anormale Resultate geben, verhalten sie sich in Xylol normal. (Gaz. chim. ital. 24. 197—208. 30/9. Rom.) SACHSSE.

E. Paternò u. C. Montemartini, *Maximum der Temperaturerniedrigung beim Erstarren von Gemischen*. Soweit diese mehr als vorläufige anzusehenden Verss. es gestatten, möchten Vff. folgende Schlüsse daraus ziehen. Bei p-Xylol und Bzl. tritt die maximale Erniedrigung des Erstarrungspunktes bei Gemischen ein, die ungefähr aus gleichen Molekülen beider KW-stoffe bestehen. Bei Essigsäure und Phenol fällt die maximale Erniedrigung nahe zusammen mit einem Gemisch von 1 Mol. Xylol und 2 Mol. Essigsäure. Im Falle des Xylols und Phenols entspricht die maximale Erniedrigung auch einem Gemisch von nahe 1 Mol. Xylol auf 2 Mol. Phenol. Bei dem Trimethylcarbinol u. p-Xylol würde es sich um ein Gemisch von 1 Mol. Xylol und 1 Mol. Trimethylcarbinol handeln. Bei Gemischen von Trimethylcarbinol und Phenol hat man die stärkste Erniedrigung bei 6 Mol. Trimethylcarbinol und 1 Mol. Phenol, und bei 3 Mol. Phenol auf 1 Mol. Trimethylcarbinol. (Gaz. chim. ital. 24. II. 208—22. 30/9.) SACHSSE.

F. Garelli und C. Montanari, *Kryoskopisches Verhalten von Substanzen mit gleicher Konstitution wie das Lösungsmittel*. Vff. haben die von GARELLI (24. I. 3) begonnenen Unterss. gemeinsam fortgesetzt. Das anormale kryoskopische Verhalten, das man zwischen zwei ringförmigen Verbb. beobachtet, die im stande sind, unter

einander feste Legg. zu bilden, bleibt bei allen Derivaten dieser Verbb., die sich gegenseitig entsprechen, bestehen. (Gaz. chim. ital. 24. II. 229—63. 30/9. Bologna.)

SACHSSE.

F. Stohmann, *Kalorimetrische Untersuchungen*. 32. Abhandlung. Über den Wärmewert des Glykogens von F. Stohmann und R. Schmidt. Nach den Bestimmungen der Vf. entwickelt das Glykogen pro Gramm 4190,6 cal. oder pro Grammolekül 678,9 Cal. 33. Abhandlung. Über den Wärmewert isomerer Säuren von der Zus. $C_7H_6O_3$ und $C_8H_6O_3$.

Übersicht der Säuren $C_7H_6O_3$	Wärmewert. Cal.	Bildungs- wärme. Cal.	Elektr. Leit- fähigkeit. K.
o-Oxybenzoëssäure (Salicylsäure)	727,1	137,9	0,102
m-Oxybenzoëssäure	726,6	138,4	0,0087
p-Oxybenzoëssäure	725,9	139,1	0,00286
Übersicht der Säuren $C_8H_6O_3$			
o-Oxy-o-toluylsäure	883,4	144,6	0,106
o-Oxy-m-toluylsäure	879,3	148,7	0,1018
o-Kresotinsäure			
o-Homosalicylsäure	880,1	147,9	0,00844
Unsymm. o-Oxy-m-toluylsäure			
p-Kresotinsäure	878,4	149,9	0,0684
p-Homosalicylsäure			
o-Oxy-p-toluylsäure	895,2	132,8	0,0032
m-Kresotinsäure			
m-Homosalicylsäure	890,9	137,1	0,0417
p-Oxybenzoëmethylläthersäure			
Anissäure	903,3	124,7	0,0756
Phenylglykolsäure			
Mandelsäure	887,8	142,2	0,015
Glykolphenylläthersäure			
Phenoxylessigsäure	884,7	74,3	—
o-Oxymethylbenzoëssäure			
o-Oxymethylbenzoëssäureanhydrid			
Phtalid			

Ohne Ausnahme haben die o-Säuren den höchsten Wärmewert, die p-Säuren haben den geringsten, die m-Säuren stehen zwischen beiden. Die beiden Oxy-m-Toluylsäuren sind sich nahezu gleich. Eine ähnliche Übereinstimmung zeigt sich im Leitvermögen. Dem höheren Wärmewert entspricht ein höheres Leitvermögen. Vergleicht man den Wärmewert der Säuren mit dem der Oxysäuren, so zeigt sich, daß der Wärmewert der Säuren durch Einführung eines O-Atoms im Betrage von 44,6 bis 49,8 Cal. verringert wird, und zwar macht sich diese Verringerung bei den Oxytoluylsäuren stärker geltend als bei den Oxybenzoëssäuren. Bei dem Übergange von Benzoëssäure in Toluylsäure zeigt sich, je nachdem die o-, m- oder p-Toluylsäure entsteht, folgende Zunahme des Wärmewertes:

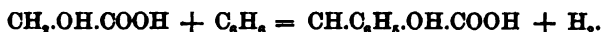
in o-Toluylsäure um 157,7 Cal.
in m-Toluylsäure um 157,4 Cal.
in p-Toluylsäure um 155,7 Cal.

Bei dem Übergange von Salicylsäure in Oxytoluylsäuren macht sich ebenfalls die Aufnahme der Methylgruppe in verschiedener Weise geltend. Anissäure kann als eine Benzoëssäure betrachtet werden, in welcher das in p-Stellung befindliche H-

Atom durch eine Methoxylgruppe vertreten ist. Nach Abhandlung XXVIII. beträgt der Vertretungswert der Methoxylgruppe 127,6 Cal. In der Anissäure ergibt sich der Wert der Methoxylgruppe zu 123,5 Cal.

Anissäure und p-Oxybenzoesäuremethylester unterscheiden sich nur dadurch von einander, daß in der Säure das Methyl ein H-Atom in der Hydroxylgruppe ersetzt, während das Methyl im p-Oxybenzoesäuremethylester den H der COOH-Gruppe vertritt. Beide Verbb. haben so gut wie gleichen Wärmewert, und dies zeigt, daß beide Rkk. thermisch gleichwertig sind. Die gleiche Verschiedenheit wie zwischen Anissäure und dem p-Oxybenzoesäuremethylester besteht zwischen Anissäure und Anissäuremethylester. Tritt das Methyl in Verb. mit einem O-Atom, so wird dadurch der Wärmewert der entsprechenden Verb. im Mittel um 171,7 Cal. erhöht. Der thermische Wert der Methylgruppe ist daher ein sehr verschiedener, je nachdem das Methyl an ein C-, ein N- oder ein O-Atom gelagert ist. Er beträgt 156,6 Cal. bei Anlagerung an ein C-Atom in den aliphatischen Säuren, 151,3—157,7 Cal. in den isomeren Säuren der aromatischen Reihe, 166,6 Cal. bei Anlagerung an ein N-Atom, 171,7 Cal. bei Anlagerung an ein O-Atom.

Die Mandelsäure als phenylierte Glykolsäure kann man ableiten von einem Mol. Glykolsäure und einem Mol. Benzol unter Austritt von H₂:



Der thermische Wert des H-Mol. ist, wenn beide Atome desselben vor ihrem Austritt an zwei Atome O gebunden sind, 54,8 Cal. Danach ergibt sich die Verbrennungswärme der Mandelsäure aus der Summe der Werte der Glykolsäure und des Benzols vermindert um den Wert des H-Moleküls zu 889,2 Cal., während 890,9 gefunden wurde. Die Phenoxylessigsäure kann von 1 Mol. Phenol u. 1 Mol. Essigsäure minus 1 Mol. H abgeleitet werden:



Der Wärmewert dieses Mol. H ergibt sich zu 35,9 Cal. Da der thermische Wert von einem an C gebundenen At. H 54,8 $\cdot \frac{1}{2}$ = 27,4 Cal. beträgt, so folgt der thermische Wert von einem an O gebundenen H-Atom 35,9—27,4 = 8,5 Cal., während nach Früherem der Wert eines an N gebundenen H-Atoms = 16,6 Cal. beträgt. Aus dem Vergleiche der Wärmewerte der Phenoxylessigsäure und des Phenols ergibt sich der Wert der Substitution —H + CH₂.COOH in der Bildungs-gleichung der Phenoxylessigsäure:



zu 170,8 Cal., wobei also die Atomgruppe CH₂.COOH von O gebunden wird. Der thermische Wert der gleichen Substitution, wenn diese Atomgruppe in C-Bindung tritt, beträgt dagegen 150,9 Cal., oder wenn sie in N-Bindung tritt 162,7 Cal. Stellt man die früher für die Methylgruppe bei der Bindung an verschiedenartige Atome gefundenen Werte mit den eben ermittelten Werten zusammen, so ergeben sich folgende Reihen:

	CH ₃	CH ₂ .COOH
An C	156,6 Cal.	150,9 Cal.
An N	166,6 Cal.	162,7 Cal.
An O	171,7 Cal.	170,8 Cal.

Man kann daher folgern: Einem C-Atome, das in einfache N-Bindung tritt, muß eine Energiemenge von 10—12 Cal. mehr zugeführt werden, als erforderlich ist, um ein C-Atom mit einem zweiten C-Atome durch einfache Bindung zu vereinen und einem C-Atome, das in O-Bindung tritt, muß eine Energiemenge von 15—20

Cal. mehr zugeführt werden, als erforderlich ist, um ein C-Atom mit einem zweiten C-Atome durch einfache Bindung zu vereinen. (Ber. der mathem.-phys. Klasse der Kgl. Sächs. Ges. d. Wiss. 223—51. [30/7.*].) SACHSE

Organische Chemie.

P. S. Moljawko-Wisotzki, *Die Untersuchung des Haferfettes*. Das Fett wird durch Extraktion des fein gemahlenden Hafers mit PAe. gewonnen, ist braun gefärbt, bei Zimmertemperatur dickflüssig, scheidet Krystalle ab, zeigt E. —5° und D. 0,852, schwachen Geruch und schwach saure Rk. Die Zahl für flüchtige Fettsäuren nach REICHERT-MEISSL beträgt 0,9; es sind zugegen Ameisensäure und wahrscheinlich Capryl- und Caprinsäure. Das Haferfett enthält Oxy Säuren, wie durch die Acetylierung nachgewiesen wird, und ungesättigte Säuren, die Jodzahl für das Fett beträgt 62,8 und für dessen Fettsäuren 93,1. Durch Veresterung der Fettsäuren und Dest. der Ester einerseits und durch Oxydation mit Permanganat andererseits stellt Vf. die Ggw. von Ölsäure und Erucasäure fest. (Diss. St. Petersburg 1894; Pharm. Z. f. Rußland 33. 646—47. 9/10.) FROMM

A. Berg, *Untersuchungen über die Ohlorderivate der zusammengesetzten Amniake*. (Ann. Chim. Phys. [7.] 3. 289—362. — C. 90. II. 944; 91. I. 654; 92. I. 622; 92. II. 163. 458. 459; 93. I. 604. 1008.) ARENDT.

Karl Zulkowski und Boh. Franz, *Die Veränderung der im heißen Glycerin gelösten Stärke*. Vf. ergänzen die Angaben, die ZULKOWSKI schon früher (91. I. 31) über den durch heißes Glycerin erzielten Abbau der Stärke gemacht hat. Zur Darstellung löslicher Stärke behandelt man reine Kartoffelstärke mit Glycerin, wobei man endlich bis zu 190° geht, bis eine herausgenommene Probe mit W. keine Trübung mehr zeigt. Das Prod., das schließlich mit Weingeist gefällt wird, verliert beim Abtrocknen des Weingeistes seine Löslichkeit in W. wieder. Ebenso wird eine konz. wss. Lag. nach einiger Zeit durch eintretende Rückbildung von unl. Stärke gelatinös. Das Präparat muß also im feuchten Zustande in verschlossenen Gläsern aufbewahrt werden. Jod färbt die Lag. prachvoll indigblau, Kalk- und Barytwasser bewirken starke Fällungen. *Darstellung von Erythrodeextrin*. Man steigert die Temperatur bei dem Erhitzen der Stärke mit Glycerin bis auf 200° und erhält sie so lange, bis eine mit W. verd. Probe durch Jodlösung eine rein kirschrote Färbung zeigt. Das Erythrodeextrin wird schließlich auch mit Weingeist gefällt und mit A. entwässert. Man erhält ein schneeweißes, sandiges, leicht pulverisierbares Prod., das die Feuchtigkeit nicht besonders anzieht. Die wss. Lag. wird nicht durch Barytwasser gefällt, wohl aber nach Zusatz von Weingeist. *Darstellung von Achroodeextrin*. Man erhitze schließlich bis auf 210°, und zwar so lange, bis in einer herausgenommenen Probe die rote Jodreaktion eben geschwunden ist. Das Achroodeextrin ist ziemlich hygroskopisch. Eine Jodlag., deren Menge so klein ist, daß sie das W. nicht kenntlich färbt, bewirkt in der Lag. des Dextrins eine deutliche, braungelbe Färbung.

Abbau der Stärke zu weingeistlöslichen Produkten. Man erhitzt die Stärke mit dem Glycerin auf 210° so lange, bis eine Probe von etwa 5 ccm mit A. so gut wie keinen Nd. giebt. Die alkoh. Lag. der Substanz wird mit gesättigter Barytlsg. so lange versetzt, bis stark alkal. Rk. eintritt, wodurch die weingeistlöslichen Produkte herausgefällt und von dem Glycerin getrennt werden. Der ausgewaschene, glycerinfreie, noch feuchte Barytniederschlag wird dann in W. gelöst und mit CO₂ gefällt. Man kann das Prod. in einen nur in schwächerem Weingeist l. Anteil A und einen in starkem Weingeist l. Anteil B zerlegen. B stellt eine dem arabischen Gummi ähnliche M. dar, die sehr hygroskopisch ist, A ist weniger durchscheinend als B und auch nicht so stark hygroskopisch.

Diastase wirkt auf alle diese Prodd. sehr schnell ein, und zwar um so schneller, je mehr dieselben in ihrem Charakter noch der Stärke ähneln. Das weingeistlösliche Prod. B wäre thatsächlich ein solches, welches den Namen eines adiastatischen oder stabilen Dextrins verdienen würde. Die Bestimmung des Reduktionsvermögens ergab bei Erythro- und Achroodextrin eine deutliche, aber doch sehr schwache reduzierende Wirkung, bei den weingeistlöslichen Prodd. hingegen nicht die geringste Spur davon. Die Reduktionswirkung der beiden Dextrine ist indes viel schwächer als jene, die LINTNER u. DÜLL für die analogen Malsdextrine fanden. Mit Phenylhydrazin giebt Erythro- und Achroodextrin weisse, sehr zerfließliche Ndd., die weingeistlöslichen Prodd. geben nur unbedeutende Trübungen.

Obwohl diese Stärkeprodd. nicht genügend rein sein können, so haben Vf. doch das Drehungsvermögen bestimmt. Hierbei wurden folgende Werte für $[\alpha]_D$ gefunden, neben die zum Vergleich die Angaben von LINTNER und DÜLL für die analogen Malzprodd. gesetzt sind:

	Vf.	LINTNER u. DÜLL	
Lösliche Stärke . .	188,3	Amylodextrin . .	196
Erythroextrin . .	181,0	Erythroextrin . .	196
Achroodextrin . .	173,5	Achroodextrin . .	192
In Weingeist l. A .	151,5	Isomaltose . . .	140
desgl. B .	98,9.		

(Ber. Österr. Ges. Förder. chem. Ind. 16. 120—27. Juli-August. Prag, deutsch-techn. Hochschule.) SACHSE.

Martin Krüger, *Das Verhalten von Harnsäure, Adenin und Hypoxanthin zu Kupfersulfat und Natriumdisulfid, resp. Natriumthiosulfat.* In einer früheren Mittheilung hat Vf. erwähnt, daß Harnsäure-Lsgg. durch Cu-Sulfat und Na-Disulfid in derselben Weise gefällt werden, wie Lsgg. von Adenin und Hypoxanthin. Da die Existenz von Kupferoxydul- wie von Silberverb. an das Vorhandensein von substituierbaren Imidgruppen in den Molekülen der Harnsäure, der Xanthin- und Sarkinbasen gebunden ist, u. die Schwerlöslichkeit der Kupferoxydulverb. mit der Anzahl der substituierten Imidgruppen zunimmt, so konnte von vornherein angenommen werden, daß die Harnsäure durch Cu-Sulfat u. Na-Disulfid noch vollständiger gefällt werden würde, als Adenin und Hypoxanthin, was durch den Vers. vollkommen bestätigt wurde. Bei den Bestimmungen kam in allen Fällen eine 13%ige Cu-Sulfatlösung und künstliche, konz. Lsg. von Disulfid, die nach ihrem Na-Gehalte 50 g Disulfid auf 100 ccm enthält, zur Anwendung. Zur Fällung von je 10 mg Harnsäure war 1 ccm Cu-Sulfat- wie Na-Disulfidlsg. ausreichend. 0,1—0,2 g Harnsäure wurden in 250 ccm W. unter Zusatz von etwas Soda oder besser Na-Phosphat gelöst, die Lsg. nach Neutralisation mit HCl mit der angegebenen Menge Cu-Sulfat und Na-Disulfid in der Siedehitze versetzt. Der sofort entstehende Nd. von harnsaurem Kupferoxydul wurde auf einem Faltenfilter gesammelt und mit 250 ccm h. W. ausgewaschen u. der N-Gehalt nach KJELDAHL darin bestimmt. Im Mittel aus 25 Analysen blieben 1,4 mg Harnsäure gelöst. Löst man aber den Nd. mit der Fl. bis zum völligen Erkalten derselben stehen und filtriert dann erst, so bleiben nur 0,9 mg Harnsäure gelöst.

Bessere Resultate lieferten noch die Vers., bei denen gleichzeitig neben dem harnsauren Kupferoxydul ein zweiter anorganischer, in W. unl. Nd. erzeugt wurde. Setzt man unmittelbar nach der Fällung der Harnsäure zu der Lsg. noch 5 ccm BaCl₂, so reißt der schwere Nd. von BaSO₄ die Harnsäureverb. rasch zu Boden und macht die Fällung vollständiger. Die Versuche zeigten auch, daß die Fällung der Harnsäure mit Cu-Sulfat und Na-Disulfid auch beim Harne gute Resultate giebt. Gegen Cu-Sulfat u. Na-Thiosulfat verhalten sich Harnsäure, Adenin u. Hypoxanthin

verschieden. Adenin wird dadurch noch in sehr großer Verdünnung gefällt. Hypoxanthinlsgg. dagegen zeigen selbst noch in 0,5%iger Konzentration u. nach $\frac{1}{2}$ -stünd. Einw. des Gemisches in der Kälte keinen Nd., in der Wärme entsteht aber ein solcher sogleich. Aus einer neutralen Lsg. von Harnsäure endlich, welche mit Cu-Sulfat und so viel HCl versetzt ist, bis der durch Cu-Sulfat entstandene Nd. wieder gelöst ist, scheidet sich auf Zusatz von Thiosulfat kein harnsaures Kupferoxydul ab. Dieses verschiedene Verhalten der drei Körper giebt ein Mittel ab, sie zu trennen. (Ztschr. physiol. Chem. 20. 170—75. 18/10. Berlin, chem. Abteil. des physiol. Inst.)

SACHSSE.

P. C. Plugge, Über die Identität von Sophorin und Cytisin. Die Samen von *Sophora tomentosa* enthalten ca. 2% eines Alkaloids, welches mit dem in *Cytisus laburnum* und verschiedenen Ulexarten vorkommenden Cytisin identisch ist. Zur Darst. desselben werden die Samen mit essigsäurehaltigem A. extrahiert, der Extrakt in W. gelöst, mit neutralem und basisch essigsaurem Blei geklärt, das Blei durch H_2S entfernt, zum Sirup verdampft, mit Chlf. extrahiert, nun alkalisch gemacht und das Alkaloid mit Chlf. aufgenommen. Das Rohalkaloid wird dann in A. gelöst und durch 50%ige Salpetersäure das Nitrat in Krystallen abgeschieden. — Das reine Alkaloid hat F. 152—153°, sublimiert in federförmigen Aggregaten, zeigt dieselben Löslichkeitsverhältnisse, Drehungsvermögen, Lichtbrechung und Rkk. wie Cytisin. Die Formel, kontrolliert durch Analyse auch des $PtCl_4$ - und $AuCl_3$ -Doppelsalzes, sowie durch Bestimmung des Molekulargewichtes nach der BROCKMANN'schen Methode (Erhöhung des K. von A.), ist $C_{11}H_{14}N_2O$. Das daraus hergestellte Methylsophorin und Bromderivat waren ebenfalls identisch mit den entsprechenden Derivaten des Cytisins. Das Bromderivat, erhalten durch Einw. von Bromwasser auf Lsg. von salpetersaurem Salz, scheint die Zus. eines Dibromdihydrobromids, $(C_{11}H_{12}N_2OBr_2 \cdot 2HBr)$, zu besitzen. Es verliert 2 Atome Brom bei Behandlung mit salpetersaurem Silber, dissociiert auch schon beim Waschen mit Wasser und darf daher bei seiner Darst. nur mit gesättigtem Bromwasser gewaschen werden. Daß auch Ulexin und Cytisin identisch sind, wurde schon früher vom Vf. und VAN DE MOER erkannt u. von PARTHEIL bestätigt, welcher jedoch nach den Angaben Vfs. mit Unrecht die Priorität dieser Entdeckung für sich in Anspruch nimmt. (Nederl. Tijdschr. Pharm. 6. 291—311. Oktober; Arch. der Pharm. 232. 444—60. 22/10. Groningen. Pharm. Univ.-Lab.)

MUHLERT.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Emil Chr. Hansen, Untersuchungen über die Essig bildenden Spaltpilze. Die Unters., welche Vf. angestellt hat, erstreckten sich hauptsächlich auf das *Bact. aceti*, *Pasteurianum* und *Kützlingium*, wobei sich als Nährsubstrat das Doppelbier am günstigsten erwies. Außerdem kamen Würze, Würzegeleatine, Fleischsaftpeptongelatine und Doppelbieragar zur Verwendung.

Die auf Doppelbier bei 34° sich bildenden Häute der drei genannten Spezies sind leicht von einander zu unterscheiden. Die Haut vom *Bact. aceti* ist schleimig, glatt und neigt dazu, sich leicht zu flocken, diejenige von *Bact. Pastor.* ist an der Oberfläche trocken u. weist bald Runzeln und Falten auf; sie hebt sich auch etwas höher aus der Fl. heraus, als die Haut vom *Bact. aceti*. Das *Bact. Kützling.* nähert sich dem *Pastorianus*, doch hebt sich seine Haut stark über die Oberfläche der Fl. u. zieht sich an der Kolbenwand hinauf. In allen Fällen ist das Bier bei 34° klar, wird aber bei der Probe, welche mit *Bact. Kützling.* bedeckt ist, rasch trübe, sobald man es bei Zimmertemperatur stehen läßt, während das Bier bei den beiden anderen

Arten sich im letzteren Falle nicht verändert. Auch mkr. zeigen die drei Arten ein verschiedenes Aussehen: *Bact. aceti* zeigt sich als kleine Stäbchen in Gestalt einer „Sanduhr“, nur ausnahmsweise findet man lange Stäbchen oder lange Fäden mit oder ohne Anschwellung; die kleinen Stäbchen bilden gewöhnlich lange Ketten. Die Zellen des *Bact. Pasteur.* sind größer und dicker, aber ebenfalls in Ketten angeordnet, wogegen die kleinen Zellen des *Bact. Kützing.* nur selten zu Ringen vereinigt sind. Färbt man nach LÖFFLER, so bemerkt man, daß die Essigsäurebakterien von einer Gallerte umhüllt sind, welche die Zoogloïamasse bilden. Die Gallerten von *Bact. aceti* färben sich mit Jodlag. nicht, diejenigen der beiden anderen Arten aber blau; die letztere Rk. tritt aber nicht ein, sobald das *Bact. Past.* oder *Kütz.* in Hefewasser bei Ggw. von A. oder Dextrose wächst. Auch beim Wachstum auf festen Nährmedien zeigen sich gewisse Unterschiede, welche die Diagnose der drei Arten gestatten; man muß aber dafür sorgen, daß das Wachstum an der Oberfläche stattfindet.

Die Betrachtung der zahlreichen Formen, unter denen die Essigsäurebakterien auftreten können, zeigen, daß man sie in drei Haupttypen unterscheiden kann: kurze, stäbchenlange und geschwollene Fäden. Über die Ursachen, welche die Entwicklung dieser Formen bedingen, wird vom Vf. Ausführliches mitgeteilt. Vor allen Dingen ist die Temperatur ein umgestaltender Faktor unter der Bedingung, daß die Kultur in einem günstigen und extraktreichen Nährmedium stattfindet. Die Lebensfähigkeit der Essigsäurebakterien erstreckt sich auf Jahre, besonders wenn man untergäriges Lagerbier als Konservierungsmittel wählt. Da dieselben sich nur bei hoher Temperatur und bei Luftzutritt kräftig entwickeln, so können sie für obergärige Biere gefährlicher werden, als für untergärige. Ihre Unterdrückung im Brauereibetriebe ist aber mit keinen Schwierigkeiten verbunden; man muß für niedrige Temperaturen, gut verschlossene u. gefüllte Flaschen, bezw. Transportfässer Sorge tragen.

Die Klassifikation der Essigsäurebakterien ist folgende: A. Arten mit leicht trennbaren Membranen, über denen die Gallertbildung nur mit Hilfe einer besonderen Vorbereitung beobachtet werden kann: 1. Gallerte wird weder durch Jod-, noch durch Jodjodkaliumlösung blau: *Bact. aceti* (Ulvinia aceti KÜTZING 1837), *Mycoderma aceti* THOMSON u. PASTEUR, *Bact. aceti* ZOPF. — 2. Die Gallerte wird mit Jodjodkalium blau: *Bact. Pasteurianum* (*Mycoderma Pasteurianum*, E. Chr. Hansen 1879, *Bact. Pasteurian.* ZOPF). — B. Arten mit Membranen, deren Gallertbildung knorpelig und zähe wird: *Bact. Xylinum*, Adr. J. BROWN 1866. (Compt. rend. trav. laborat. de Carlsberg 3. Heft 3; Sep. v. Vf.)

PROSKAUER.

J. Filipowaky, *Hämoglobin und seine Derivate als Nährboden für pathogene Bakterien.* Vf. hat für seine Verss. Pferdeblut verwendet, seltener dasjenige vom Hunde. Zur Darst. des Hämoglobins wurde die HOPPE-SEYLER'sche Methode gewählt; die hierbei erhaltenen Krystalle wurden in dest. W. bei 30–35° gel., wobei die Beobachtung gemacht wurde, daß sich das Hämoglobin des Pferdeblutes leichter löst, als das vom Hunde. 100 cem W. nehmen von jenem 5 g, von diesem nur 3 g auf. Um konzentriertere Legg. zu erhalten, muß man 0,6%ige Kochsalzlag. oder 1:2500 Natronlauge nehmen. Um diese Legg. zu sterilisieren, wurden sie durch Chamberlandfilter filtriert. Milzbrand-, Cholera-, Pyocyaneus-, Typhusbacillen wuchsen auf 0,5–3%iger Hämoglobinlag. sehr üppig, Diphtheritiabacillen, *Staphyloc. pyog. aureus* und *Streptoc.* des Erysipels auf 0,5%iger Leg. schwach, stark auf 1- u. 3%iger Leg. Spektroskopisch erwies sich dabei nur das Hämoglobin, das mit Cholera infiziert war, als reduziert, alle anderen Bakterienarten hatten es nach u. nach in Hämoglobin umgewandelt. Weitere Verss. haben gezeigt, daß der Cholerabacillus das Oxyhämoglobin derart zers., daß daraus eine für die Cholerakulturen charakteristisch gefärbte Substanz entsteht. Durch Amylalkohol wird letztere nicht mehr den wsa. Legg. entzogen, wohl aber ist sie in A. L.; auch ihr Spektrum kennzeichnet sie als verändertes Oxy-

Hämoglobin; der Eisengehalt ist sehr gering, bez. fehlt ganz. Die anderen Bacillenarten lieferten Globulin u. Hämatin, zers. aber das Hämoglobin nicht gleichartig. Ähnlich wie Cholerabakterien verhalten sich die Fäulniserreger.

Die pathogenen Bakterien erlangen in Oxyhämoglobinlsgg. eine starke Virulenz. Auf CO-Hb-Legg. verhalten sie sich ähnlich, wie auf O-Hb.; für einzelne Arten dagegen, wie für Diphtheritisbacillen, ist jenes aber starkes Gift. Ähnliche Versuche wurden auch mit Lösungen von Methämoglobin ausgeführt. Schliesslich wurde der Bestandteil zu ermitteln gesucht, welcher für das Wachstum besonders günstig ist, und dabei gefunden, daß das Hämatin am allerstärksten von den Mikroben verbraucht wurde. (Arch. sc. biol. 3. 1—35. Inst. Imper. de Med. experim. Petersburg.)

PROSKAUER.

Physiologische Chemie.

Leon Lilienfeld, *Blutgerinnung*. (Ztschr. physiol. Chem. 20. 89—165. 18/10. Berlin. Chem. Abteil. d. physiol. Inst. — C. 94. I. 285.)

SACHSSE.

H. Cohn, *Kakao als Nahrungsmittel*. I. *Fette*. Vf. benutzte zu allen seinen Bestimmungen nur rohe, geschälte, Caracasbohnen, Caracasmaße und ein Handelspulver, das eine Mischung verschiedener Kakaoarten darstellte. Dasselbe war in der Fabrik durch Auspressen von einem Teile seines Fettgehaltes befreit worden. Das Kakaofett enthält keine freie Säure und wird sehr schwer ranzig. Die Fettbestimmungen ergaben übereinstimmend mit anderweiten Angaben:

Rohe Bohne	Masse	Handelspulver
48,2—50,2%	49,3—51,9%	32,65—33,2%

II. *Eiweißstoffe*. Die Bestimmung des Gesamt-N ergab im Mittel:

2,112%	2,125%	3,143%
--------	--------	--------

Wenn man von diesem N-Gehalte auf Eiweiß schließen will, müßte man den N der nicht eiweißartigen Substanzen in Abzug bringen. Bekannt ist von denselben nur Theobromin u. Spuren von Caffein. Nimmt man als Mittelzahl 1% Theobromin an, so fällt von dem Gesamt-N 0,311% auf Theobromin-N. Dadurch reduziert sich der obige Eiweiß-N auf:

Rohe Bohnen	Masse	Handelspulver	
		unentfettet	auf 33% entfettet
1,801%	1,814%	2,297%	2,768%

oder daraus durch Multiplikation mit 6,0 der Eiweißgehalt berechnet:

10,806%	10,884%	13,782%	16,608%
---------	---------	---------	---------

Die direkte Eiweißbestimmung nach STUTZER's Methode ergab:

7,938%	7,74%	—	—
--------	-------	---	---

Es zeigt sich eine Differenz von 3% gegenüber der durch Gesamt-N-Bestimmung und Abzug des Theobromin-N gewonnenen Zahlen, die sich nicht weiter erklären läßt. III. *Kohlehydrat*. Dasselbe ist im Kakao in Form von Stärke enthalten. Die Angaben über den Gehalt an Kakao sind ziemlich verschieden. Vf. fand im Handelspulver 12,146%.

Ausnutzbarkeit des Kakao. Bei künstlichen Verdauungsversuchen mit Magensaft wurden im günstigsten Falle 64,5%, im ungünstigsten Falle 35,2%, im Mittel aller Verss. 51,45% des Gesamt-N verdaut. Bei Verss. mit Pankreassaft

wurden 58,58 und 46,70%, im Mittel 52,64% N verdaut. Es konnte also ein relativ geringer Anteil der N-haltigen Substanzen durch die Verdauungssäfte gelöst werden. Zieht man noch weiter in Betracht, daß ein Teil des N von dem Theobromin geliefert wird, dann fällt die Verdauungsgröße des Eiweißes noch schlechter aus.

Einen Ausnutzungsversuch stellte dann Vf. mit sich selbst an, indem er eine Nahrung nahm, in welcher ein Teil des N durch Kakao geliefert wurde, und zwar 4 Tage hindurch. Als Resultat ergab sich, daß nur etwa die Hälfte des Kakaouiweißes verdaut wurde, eine Zahl, die mit der nach dem künstlichen Verdauungsversuch gefundenen Zahl ziemlich übereinstimmt. Dagegen wurde das Kakaofett gut verdaut, denn es gingen nur 4,62% des aufgenommenen Fettes in den Kot über. Um die Ertragbarkeit des Kakao zu ermitteln, nahm Vf. denselben, wie er gewöhnlich genommen wird, in einem was. Aufguss mit Zucker, und zwar so, daß morgens, mittags und abends 40–60 g Kakao mit 20 g Zucker und 350 g W. in kurzer Zeit aufgenommen wurde. Sehr bald stellten sich dabei Beschwerden ein, bestehend in einem unangenehmen Gefühl von Völle u. Druck in der Magengegend, Aufstoßen, Sodbrennen, ja einmal in einer gewissen Nausea, aber ohne das Erbrechen eintrat. Es liegt am nächsten, das Kakaofett als Ursache dieser Beschwerden anzunehmen, da ja auch sonst sehr fettreiche Speisen ähnliche Erscheinungen hervorrufen. Unter solchen Umständen wäre es ratsam, den Kakao möglichst weit zu entfetten, das würde nicht bloß seine Ertragbarkeit, sondern auch die Ausnutzbarkeit der Eiweißstoffe, sowie deren Prozentgehalt erhöhen. Eine die Ertragbarkeit und Ausnutzung des Kakao hemmende Substanz ist ferner die in ihm reichlich enthaltene Gerbsäure. Endlich werden auch die Eiweißsubstanzen durch die Rottung und das Rösten in einen wl. Zustand übergeführt. (Ztschr. physiol. Chem. 20. 1 bis 27. 18/10.)

SACHSSE.

Wacław v. Moraczewski, *Verdauungsprodukte des Caseins und ihr Phosphorgehalt*. Auf Veranlassung E. DRECHSEL's hat Vf. die Frage bearbeitet, ob der im Casein in organischer Form vorhandene Phosphor gänzlich dem Nuclein angehört, und wenn das nicht der Fall wäre, wie viel davon im Nuclein, wie viel im Filtrat zu finden ist. Als Filtratphosphor bezeichnet Vf. diejenige P-Menge, die in der Caseosen- und Peptonlsg. vorhanden ist, also von dem Nucleinniederschlag abfiltrierbar ist. Durch seine Verss. konnte Vf. beweisen, daß das Casein nicht allen Phosphor in Form von Nuclein enthält, denn von dem Caseinphosphor sind wechselnde Mengen von 6–60% im Nuclein enthalten, jedoch nicht der gesamte Phosphor. Man kann wohl annehmen, daß das Nuclein vom Anfang an nicht den ganzen P des Caseins enthält, denn bei der kürzesten Verdauungszeit (24 Stunden) findet man nur 18% des Caseinphosphors an Nuclein gebunden. Die kleinste Menge des an Nuclein gebundenen P, 6,75%, wurde bei einer verd., 0,7%igen Caseinlsg. nach 5 Tagen Verdauung erhalten. Die höchste, 63,21%, bei einer Konzentration von 3,5% Caseinlsg. und einer Verdauungszeit von 2 Tagen.

Auch bei lange fortgesetzter Verdauung geht das Kuhnuclein nicht vollständig in Lsg. Vf. kann demnach der Ansicht von SALKOWSKI nicht beitreten, dagegen ist ein entscheidender Einfluß sowohl der Dauer der Verdauung, als namentlich der Verdünnung auf das Nuclein zu verzeichnen. In der Verdauungsflüssigkeit ist der P direkt durch Magnesiamischung fällbar, aber nur bei längerer Verdauungsdauer und bei größerer Verdünnung. (Ztschr. physiol. Chem. 20. 28–51. 18/10. Zürich. Chem. Lab. d. medicin. Klinik.)

SACHSSE.

Pharmazeutische Chemie.

C. Binz, *Zur pharmakologischen Kenntnis der Halogene.* Die Jodide werden durch Kohlensäure so gelockert, daß schon der hinzutrende Luftsauerstoff aus ihnen Jod frei macht. Jod kann inmitten alkal. Legg. tagelang ungebunden bleiben, selbst wenn das Alkali im Überschusse vorhanden ist. Chlor wird in einer Lösung von Natriumdicarbonat und Hühnereiweiß nur nach und nach zur festen Bindung und Unwirksamkeit gebracht. Das unterchlorigsaure Natrium lähmt das Großhirn und das Atmungszentrum. Gleich den Chloraten greift es das Blut und die Nieren an. Die Lähmung der Nervenzentren ist jedoch hiervon unabhängig. Der Hexachlorkohlenstoff und der Tetrabromkohlenstoff sind echte, dem Chloroform ähnliche Narkotika. (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. 34. 185—207. 4/10. Bonn. Pharmak. Inst.)

SACHSSE

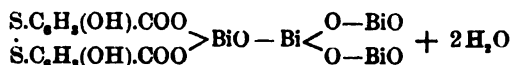
R. H. Haack, *Über wasserlösliche Kohlenwasserstoffe.* Vf. macht darauf aufmerksam, daß das von v. LOHE (S. 488) in seinem Vortrage über wasserlösliche Kohlenwasserstoffe erwähnte Verf. von F. W. KLEVER zur Herstellung von mit W. emulsionierenden, unter Anwendung von Sauerstoff und starkem Druck hergestellten Kohlenwasserstoffen von ihm bereits im Jahre 1892 im Anschluß an die Arbeiten von DONATH veröffentlicht worden ist. (Z. angew. Ch. 1894. 617—18. 15/10. Louvain.)

MEYER

Ed. Schär, *Über die Zersetzbarkeit des Jodoforms in seinen Lösungen.* Pulverisiertes Jodoform wird von W. bei Ausschlusse von Licht auch bei mehrtägiger Berührung nicht zersetzt, im direkten Sonnenlicht hingegen tritt bald J-Abscheidung ein. Wird dem W. etwas H_2O_2 zugegeben, so wird in diffusum Tageslicht erst nach Zusatz eines O-Überträgers, $FeSO_4$, J frei. In Leg. des Jodoforms in A., Ä., Chlf., CS_2 , PAe. tritt unter Einw. von Luft und Licht sehr bald freies J auf. Bei Leg. in Terpentinöl läßt sich trotz des Ozongehaltes kein freies J nachweisen, da es direkt durch das hohe J-Additionsvermögen des Lösungsmittels beseitigt wird. Da die äth. Leg. auch im Dunkeln bei Zusatz von H_2O_2 , oder durch natürlichen Gehalt des Ä. an H_2O_2 , J frei werden läßt, so ist diese Zers. des Jodoforms zunächst Wirkung von aktivem O. Speziell im Ä. glaubt Vf. außer H_2O_2 , in einigen Fällen eine andere stark oxydierende Verb. annehmen zu dürfen, welche alle Rkk. des O_3 aufweist, und deren Bildung beim Erwärmen von Luft haltendem Ä. durch eine heiße Platinspirale konstatiert wurde. Aus Verss., die nicht angegeben, erkennt Vf. an dem Jodoform eine spezifische ozonisierende Fähigkeit, welche bei diesen Zersetzungserscheinungen sich mitbetheiligt. (Schweiz. Wchschr. Pharm. 32. 385—88. 5/10.)

SCHMITZ-D.

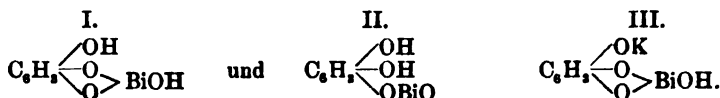
H. Thoms, *Über Thioform.* Das Thioform ist ein basisch dithioisalicylsaurer Wismutsalz von etwas wechselnder Zus., dem Vf. nach seinen Analysen die Formel:



erteilt. Das Thioform ist ein gelblich graues, geschmackloses, leichtes, feines Pulver, das an heißes W., reichlicher an Alkalien! Dithioisalicylsäure abgibt. Das Thioform verascht unter lebhaftem Funkensprühen, das dabei zurückbleibende Wismutoxyd darf an W. nichts abgeben. Das Thioform wird als Antiseptikum verwendet und wirkt austrocknend, desodorierend, ohne Ätzung und ist ungiftig. Die antiseptische Wirkung kommt durch die Abspaltung der Dithioisalicylsäure durch das Gewebe zu stande. (Z. Österr. Apoth.-V. 48. 658—61. Berlin.)

FROMM.

Vincenzi, Vittorio, *Über Pyrogallolwismut*. Für die Dest. des Wismutpyrogallols hat bereits VOSWINKEL (93. II. 809) ein geeignetes Verf. angegeben; Vf. hat dasselbe einer eingehenden chemischen und physiologischen Prüfung unterworfen. Das von F. v. HEYDEN Nachfolger gelieferte Präparat war amorph, gelblich-grün, geschmack- und geruchlos und enthielt 55,6% Bi, war daher nicht ganz rein. Zur Darst. empfiehlt Vf. folgenden Weg: In einer großen Porzellanschale werden 2 Teile Bi-Carbonat und 1 Teil Pyrogallol zu einem dünnen Brei angerührt u. unter Ersatz des verdampften Wassers so lange erwärmt, als noch CO₂ entweicht. Nachdem die M. gelb geworden ist, wird der Nd. filtriert und mit h. W. ausgewaschen, bis das Filtrat durch Ca(OH)₂ nicht mehr violett gefärbt wird, und bei höchstens 50° getrocknet. Das Prod. ist amorph, schwefelgelb und zeigte: 60,31—59,91—60,20% Bi. Pyrogallol läßt sich darin jodometrisch bestimmen; 126 Teile Pyrogallol entsprechen 762 Tln. J. Man suspendiert einige Zentigramme Pyrogallolwismut in W. und zers. mit H₂S, filtriert, verjagt im Filtrat H₂S, dampft ein u. verd. mit W. auf 100 ccm; alsdann titriert man mit $\frac{1}{100}$ Normal-J-Lsg. und Stärke als Indikator bis zur Blaufärbung. Gefunden wurden 36,1% Pyrogallol. Für Wismutpyrogallol berechnet sich aus den Analysen die Formel: C₆H₂O₄Bi. Dieser empirischen Formel entsprechen folgende Strukturformeln (I. u. II.):



Da sich das Präparat in Alkali I. und, da hierbei eine durch A. ausfällbare Verb. (III.) entsteht, so kommt der Formel I. die größere Wahrscheinlichkeit zu.

Aus den Ergebnissen seiner physiologischen Verss. zieht Vf. folgende Schlüsse: 1. Das Pyrogallolwismut ist, selbst in größeren Dosen, nicht giftig, weil es nur in ganz geringen Mengen absorbiert wird. — 2. Es wird im Verdauungstraktus nur in ganz geringen Mengen zers. Bi geht in den Urin über; Pyrogallol wird oxydiert u. ist als solches im Harn nicht nachzuweisen. — 3. Pyrogallolwismut ist in allen Fällen indiziert, bei denen man Pyrogallol anwenden, aber wegen seiner unangenehmen Nebenwirkungen vermeiden möchte. Es empfiehlt sich besonders als Desinfiziens bei Infektionskrankheiten des Darmkanals. Die Verss. wurden von VITALI veranlaßt. (Boll. Chim. Farmac. 1894. 483; Apoth.-Ztg. 9. 687.) HEFELMANN.

G. Griggi, *Über den Nachweis freier Benzoesäure im Benzonaphtol*. Benzonaphtol wurde von YVON und BERLIOZ durch Einw. von Benzoylchlorid auf β -Naphtol hergestellt, scheint aber neuerdings auch durch einfaches Mischen von Benzoesäure mit β -Naphtol bereitet zu werden. Benzoesäure ist II. in A., Benzonaphtol dagegen swl.; man kann also durch A.-Extraktion die Benzoesäure leicht isolieren. Zur quantitativen Bestimmung beigemengter Benzoesäure benutzt Vf. die Eigenschaft derselben, J aus Jodiden bei Ggw. von Jodaten frei zu machen:



Man mischt 0,415 g KJ, 0,107 g KJO₃ und 5 ccm W. fügt das verdächtige Benzonaphtol, in 5 ccm A. gelöst, hinzu und schüttelt. Alsdann setzt man 5 ccm CS₂ hinzu, der sich bei Ggw. von Benzoesäure durch J violett färbt. Die wss. alkohol. Lsg. über CS₂ liefert mit FeCl₃ einen haselnußfarbenen Nd. (Boll. Chim. Farmac. 1894. Nr. 16; Pharm. Ztg. 39. 639—40.) HEFELMANN.

Hans Hammerl, *Über den Desinfektionswert des Trikresols (Schering)*. Das Trikresol (94. I. 221) besitzt in gleichprozentigen Lsgg. eine doppelt so starke bakterizide Wirkung, als die Carbonsäure. Für klinische Zwecke ist die genügende Wasserlöslichkeit, die relative Ungiftigkeit und die von GRUBER angegebene (93. II.

874) und vom Vf. gleichfalls konstatierte geringere reizende Wirkung für die Haut hervorzuhoben, Vorzüge, welche der Einführung des Trikresols in die Praxis, u. zwar in 0,5—1%igen Legg., das Wort sprechen. (Arch. Hyg. 21. 198—214. Hyg. Inst. Marburg.)

PROSKAUER.

Suchanek, Über *Gymnema sylvestre*. Vf. konstatierte so gut wie gar keine Korrektion des bitteren Geschmacks bei Verwendung der Gymnemapräparate (Fluid-extrakt und Säurelg.); sie heben die Geschmacksempfindung für „süß“ temporär, d. h. 1—2 Stunden lang, auf. Eine Empfehlung des Mittels als Korrigens des Geschmacks ist also nicht gegeben; übrigens ist *Gymnema* selbst von bitterlichem Geschmacke. Die Empfindung des „Sauern, Salzigen, Adstringierenden“ wird gar nicht beeinflusst. Nur zur Herabsetzung der Parageusien der Diabetiker könnte es verwendet werden. (Therap. Monatsh. 8. 403—6. Zürich.)

PROSKAUER.

S. Rabow, Bemerkungen über vorsiehende Mitteilung des Herrn Dr. Suchanek über *Gymnema sylvestre*. Vf. bestätigt die Mitteilungen SUCHANER's; als Korrigens für bitter schmeckende Mittel kann der *Gymnema* keine Bedeutung zukommen. (Therap. Monatsh. 8. 406.)

PROSKAUER.

C. Engler und E. Dieckhoff, Über wasserlösliche Kresolpräparate. Die Unters. erstreckt sich auf Beschreibung und Analyse folgender Präparate: *Sapocarbol*, eine Lag. von Carbonsäure in Seife, vier Marken verschiedener Reinheit im Handel:

Marke	Asche Prozente (K_2CO_3)	Öliges Rohdestillat Prozente (bis 225°)	Phenole Prozente (Kresole etc.)
00 l. in W.	2,8	46,8	37,3
0 l. in W.	7,7	43,5	37,6
1 l. in W.	7,6	46,8	44,2
2 mit W. milchig	3,9 (Na_2CO_3)	14,6	2,3

Lysol. DAMMAN'sches Patent Nr. 52 129, von Firma SCHÜLKE und MAYR in Hamburg, eine neutrale Lag. von freiem Kresol in Seife, in W. klar l., Asche 6,8%, Neutralöle (+ Pyridinbasen) 0,97%, Kresole 50%. **Solveol**, Patent 57 842 von von HEYDEN's Nachfolger, neutrale Lag. von Kresol in was. kresotinsaurem Na, auch in CaO-haltigem W. klar l., beim Verd. mit W. tritt starke Trübung ein, die in großem Überschuss W. fast vollständig verschwindet, Asche 11,36%, Neutralöl 0,17%, Kresole 20,3%. **Solutol** nach gleichem Patent von derselben Firma, alkal. Lag. von Kresol in Kresolnatrium, mit W. vorübergehende Trübung, die nicht völlig verschwindet, Solutol pur. Asche 18,1%, Neutralöl 0,42%, Kresol, freies 17,3%, gebundenes 30,5%. Solutol crud. Asche 18%, Neutralöl 2,25%, Kresol, freies 19,2%, gebundenes 28,2%. Phenolin (ABTMANN), Kresol (RASCHIG), Sapokresol (SCHWEISSINGER) sind Imitationen des Lysola, die nicht untersucht wurden. **Tri-kresol** von der Chem. Fabrik auf Aktien (SCHERING, ein wasserlösliches Kresolgemisch, wasserklare Flüssigkeit. D^{no}. 1,0493, verdampft ohne Rückstand. Die Kresole der verschiedenen Präparate, fraktioniert, ergaben Prozente:

	Lysol pur.	Solveol	Solutol pur.	Solutol crud.	Tri-kresol
—185°	3	3	2,7	2,8	7,3
185—190°	20,0	19,7	22,0	4,4	57,0
190—195°	57	59,2	54,5	56,6	27,0
195—202°	20	18,1	20,8	36,2	8,9
202—205°					0,5

Es ist noch zu erwähen bei Lysol: Nach einer Mitteilung aus dem Labor. der Chem. Fabrik auf Aktien soll Lysol nur 40% Kresol halten, Vf. fanden bei wiederholter sorgfältigster Analyse 49,2 und 49,7%: bei Solutol: es stellte sich heraus und wurde durch Sonderversuche bestätigt, daß beim Abdestillieren der Kresole mit Wasserdampf aus Kresol-Na Kresol abgespalten wird, so daß die Analyse zu hohen Gehalt an freiem Kresol ergibt. Zusatz von NaCl bei der Dest. steigert die Zers. Anhangsweise weisen Vf. die Angriffe HUEPPE's (Berl. klin. Wchschr. 1893. 494) auf ihre Ausführungen über Teerölseifenlagg. und Lysol (Arch. der Pharm. 230. 561) zurück. (Arch. der Pharm. 232. 351—65. 8/7. Chem. Lab. Techn. Hochschule Karlsruhe.)

SCHMITZ-DUMONT.

Mineralogische und geologische Chemie.

C. Rammelsberg, *Über die chemische Natur des Stauroliths*. Der Vf. wendet sich gegen die von PENFIELD (94. I. 921) aufgestellte Formel $\text{HAl}_2\text{FeSi}_2\text{O}_{10}$, und sucht, aus der Berechnung von 18 bereits früher veröffentlichten Analysen zu beweisen, daß die Staurolithe Viertelsilikate sind, in denen die drei Silikate H_2SiO_3 , $\text{R}^{\text{II}}_2\text{SiO}_3$ u. $\text{R}^{\text{VI}}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ in den Verhältnissen 1:2:4 oder 1:2:5 oder 1:2:6 auftreten. (Math. natw. Mitt. Berlin 1894. 161—64. 31/5. [24/5.*] Berlin.)

NIES.

C. Klein, *Optische Studien an Granat, Vesuvian und Pennin*. Mit 8 Figg.
1. *Granat*. Eingeleitet wird die Arbeit durch eine ausführliche kritische Zusammenstellung aller Veröffentlichungen, die seit dem Erscheinen (1882) der früheren Abhandlung des Vfs. über die optischen Anomalien des Granats erfolgt sind. Die dieser Einleitung folgenden Resultate neuerer Unters., die an Kalkthongranaten (namentlich von Wilui, dann auch von der Dominsel bei Breslau u. von Xalostoc, Mexiko) und an Kalkeisengranaten von Breitenbrunn u. Schwarzenberg in Sachsen, sowie von Sala in Schweden vorgenommen wurden, bestätigten durchaus die früher vom Vf. aufgestellten Sätze, wonach die abnormen optischen Erscheinungen sekundärer Natur und wesentlich durch die jeweilige Form und die Symmetrie der Flächenbegrenzung bedingt sind. Zu einem besonders interessanten Resultat führte die Prüfung eines Granatkrystals von Wilui mit vorherrschendem 202 u. untergeordnetem ∞O , dessen optische Anomalien zu der Annahme zwingen, „daß in einem u. demselben Körper, je nach den Flächen, ihrer Symmetrie u. ihrer Lage verschiedenes System statt hat, daß also Teile eines u. desselben Krystals monoklin, andere Teile rhombisch sind.“ Gerade auch diese Beobachtung spricht für die sekundäre Natur der komplizierten optischen Eigenschaften, denn es ist nicht annehmbar, „daß in einem u. demselben Krystallgebäude verschiedene Systeme je nach der Symmetrie der Flächen ursprünglich zum Aufbau beigetragen haben.“

2. *Vesuvian*. Nach den Resultaten früherer Forscher, über die ein ausführliches Litteraturverzeichnis auch hier orientiert, zerfielen die Vesuviane in solche mit negativem Charakter der Doppelbrechung und solche mit positivem. KLEIN's Unters. konstatierten die Zugehörigkeit der Krystalle vom Vesuv, von Zermatt, Eger, Egg, vom Alathale, Pfitsch- u. Zillerthale und aus dem Val di Sturara, Piemont, zu den optisch negativen, derjenigen vom Flusse Wilui zu den optisch positiven, konstatierten aber auch Mittelglieder (Monzoni, Fassathal, Cziklowa, Banat, und Fleimthal), die bald negativen, bald positiven Charakter der Doppelbrechung je nach Stelle u. Farbe zeigen, ähnlich wie Vf. es bei den Apophylliten nachgewiesen und mit Rücksicht auf die schönen Farbenringe als *Chromocyclite* beschrieben hat. Aber im Gegensatz zu den Apophylliten ändern die Vesuviane ihren optischen Charakter bei Erhöhung der Temperatur nicht, können deshalb auch nicht gleich den gefühlten Apophylliten nach

längerer Zeit ihre ursprünglichen optischen Eigenschaften wiedererhalten. Ursächlich erklärt werden die an den Vesuvianen beobachteten Erscheinungen durch die Annahme der Mischung einer optisch positiven mit einer optisch negativen Substanz, die in ihrer Verteilung eine gewisse Regelmäßigkeit erkennen lassen. Auch hier werden alle Anomalien als sekundärer Natur gedeutet, der Vesuvian als ursprünglich quadratisch angenommen.

3. *Pennin*. Während im allgemeinen KLEIN der TSCHERMACK'schen Ausdeutung der Chlorite als Mischungen aus optisch positiver und negativer Substanz beistimmt, wird im Gegensatz zu TSCHERMACK, der für alle Chlorite das monokline System annimmt, für *Pennin* und *Antigorit* eine hexagonal rhomboëdrische Symmetrie vorausgesetzt. Im einzelnen untersucht werden *Antigorit*, *Pennin* von Zermatt, *Pennin* (sog. *mimetischer Klinochlor*) vom Zillerthal u. *Klinochlor*. Der *Antigorit* wahrt bei schwacher Erhitzung die optische Einaxigkeit u. den negativen Charakter der Doppelbrechung, bei stärkerer Erhitzung steigt zwar die Doppelbrechung merklich, aber stets bei gleich bleibendem Charakter. Von *Pennin* kommen positive und negative Krystalle vor, auch positive und negative Stellen in einem u. demselben Krystall; beim Erwärmen wandelt sich der positive Charakter in den negativen um, wobei die Doppelbrechung schwach steigt, während der ursprünglich negative Charakter ganzer Krystalle oder einzelner Stellen unverändert bleibt. Die gleiche Reaktion zeigt der sog. *mimetische Klinochlor* vom Zillerthal (der demnach vielmehr als *Pennin* zu bezeichnen ist), während im schroffen Gegensatze zu *Pennin* der *Klinochlor* beim Erhitzen seinen ursprünglich positiven Charakter bewahrt, wobei der Axenwinkel kleiner wird u. bei starker Erhitzung bis auf 0 sinkt, ein Verhalten, das demnach zur Unterscheidung zwischen *Pennin* und *Klinochlor* verwendbar ist. (Math. natw. Mitt. Berlin. 1894 275—324. 12/7. [9/2. u. 14/12. 93.*] Berlin. NIES.

C. Friedel, *Über die chemische Zusammensetzung des Apophyllits*. Nachdem GENTIL (94. I. 564) nachgewiesen hatte, daß der Apophyllit von Collo, Algerien, fluorfrei sei, dehnte der Vf. die Unters. auf eine ganze Reihe von anderen Vorkommnissen des genannten Minerals aus und erhielt dabei das eigentümliche Resultat, daß nur eine Probe (Färder) beim Glühen saure Dämpfe abgab, während bei den meisten im Gegenteil eine basische Rk. eintrat, die, wie nach verschiedenen Methoden bewiesen werden konnte, auf Ammoniak zu beziehen ist. Bei einigen Apophylliten gelang es sogar, quantitative Bestimmungen des Ammoniaks vorzunehmen, die in dem folgenden Kataloge, der die untersuchten Fundorte angibt, beigelegt sind: Bou Serdoun bei Collo (0,22%), Andreasberg, Guanajuato in Mexiko (0,5%), Grönland, Neuschottland, Poonah in Indien (0,065%), Utö in Schweden. Kontrollunters., die PISANI ausführte, fügten noch Cziklowa, Orawitza, Patterson, Bergen, Hill und Westchester den deutlich basisch reagierenden bei, während schottische Apophyllite, der von Chester County und die Albin genannte Varietät von Aufsig sich neutral verhielten. Bei wiederholten Verss. mit dem sauer reagierenden Apophyllit von den Färöern gelang es, auch in diesem 0,033% Ammoniak nachzuweisen; die die saure Rk. bedingende Substanz ist zudem sicher kein Fluor, auch keine Schwefelsäure, Phosphorsäure oder Borsäure, vielleicht ist eine Spur Chlor vorhanden. Von den früheren Analysen, die einen Fluorgehalt in den Apophylliten verschiedener Fundorte ergeben hatten, diskutiert der Vf. nur die ältesten: die von BERZELIUS (1824), RAMMELSBERG (1828) und REAKIRT (1853) und glaubt für sie Fehler in den angewandten Methoden als Erklärung der Angabe eines Fluorgehalts annehmen zu dürfen. Zur Ergänzung dieser Seite der Arbeit erinnert der Ref. daran, daß abgesehen von der GENTIL'schen Analyse auch diejenigen von KNEBE und SCHÖNFELD (1885), sowie diejenige von EYERMANN (1889), die sich beide auf den Apophyllit von French Creek, Pennsylvania, beziehen, kein Fluor angeben, während allerdings andere auch unter den neueren

Fluor verzeichnen, so die von SADTLER (1883) im Apophyllit von Fritz Island, Pennsylvanien, 0,40%, die von HILLEBRAND (Table Mountain, Colorado), 1,70%, ja die von HERSCH (1887) für das Mineral von Bergen Hill sogar den höchsten Gehalt, der überhaupt angegeben wird, nämlich 2,21%. — Auf die Aufstellung einer wirklichen Formel unter Berücksichtigung des Mangels an Fluor verzichtet FRIEDEL und zeigt nur, daß abgesehen von der geringen, zudem sehr variablen Menge Ammoniak sich die Resultate der Analysen der empirischen Formel $4\text{Si}_2\text{O}_7\text{CaH}_4 + \text{KOH}$ unterordnen. Dieselbe erfordert:

SiO_2	CaO	K_2O	H_2O	Summe
53,09	24,77	5,19	16,92	100.

(Hinsichtlich dieses Nachweises eines Stickstoffgehaltes in einem Mineral, das denselben nicht notwendigerweise aus der Atmosphäre bezogen hat, sei an die HILLEBRAND'schen Analysen der Uranpsecherze [92. II. 751; 90. I. 282], die bis zu 0,86% Stickstoff ergaben, erinnert. Der Ref.) (O. r. 118. 1232—37. 4/6.* Paris.) NIES.

G. Rousseau u. H. Allaire, *Neue Untersuchungen über die chlorierten Boracite*. In weiterem Verfolg früherer Experimente (93. II. 15. 388) gelang es den Vfn., Chlorborate des Zinks, Kadmiums, Nickels, Kobalts und Mangans darzustellen. Die Salze sind nach der Formel $6\text{RO} \cdot 8\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{RCl}$, zusammengesetzt und in $\infty 0 \infty \cdot \text{O} \cdot \infty \text{O}$ krystallisiert, reagieren aber auf das polarisierte Licht, eine Erscheinung, die nach FOUQUÉ's Unterss. mit den optischen Anomalien des natürlichen Boracits durchaus übereinstimmende, in der Struktur bedingte Ursachen hat. Am leichtesten darstellbar unter diesen Körpern ist das Zinksalz, das teils durch die Einw. von Chlorzinkdämpfen auf Borax, teils durch Schmelzen von Zink u. NaCl unter Zusatz von Borsäure und etwas Borax, teils durch zweitägiges Erhitzen einer Lsg. von Chlorzink u. Borax im zugeschmolzenen Rohre erhalten werden kann. Nimmt man bei der erstgenannten Darstellungsmethode anstatt Borax Boronatrocalcit, so erhält man schönere Krystalle, die aber 0,8—1,2% des Kalksalzes isomorph beigemischt enthalten. Bei den übrigen Salzen mit Ausnahme des Zinksalzes mißlang die Anwendung des Borax und mußte stets Boronatrocalcit, freilich mit der eben angedeuteten unvermeidlichen Konsequenz in bezug auf geringere Reinheit des gewonnenen Materials, genommen werden. (C. r. 118. 1255—57. 4/6.* Paris.) NIES.

G. Hinrichs, *Vorläufige Mitteilung über einen neuen Typus der Steinmeteoriten*. Während die Schmelzkruste in allen bisher beobachteten Fällen dunkler gefärbt ist, als das Innere, zeigt der Meteorit, den der Vf. untersuchte, umgekehrt einen dunklen Kern u. eine weiße Schmelzrinde, denn daß es sich um eine solche handelt, bewies der Vf. durch das Experiment, indem beim Erhitzen die schwarzen Probestückchen ausbleichten, bis sie im Aussehen durchaus mit der natürlichen Rinde übereinstimmten. Eine an sehr wenig Material ausgeführte chemische Unters. ergab 8% metallischen Eisens in z. T. ziemlich großen Flimmern, mehr Olivin, als Pyroxen und ziemlich viel Troilit. Ein kleines Stückchen Kruste, das unter der Lupe deutliche Spuren der Schmelzung erkennen ließ, brauste mit Salzsäure auf und löste sich vollständig, in der Lsg. spektroskopisch nur Calcium erkennen lassend. Da bei Vollzug der Lsg. auf Silber die Rk. auf Schwefel eintrat, wird auf die Existenz von Oldhamit (CaS) in der Kruste geschlossen. Im ganzen ist der Stein, dessen D. zu 3,44 bestimmt wurde, dem von Tadjera am ähnlichsten. Über den Ort des Fundes wird nichts mitgeteilt, vermutlich um die Priorität für eine eingehendere Unters. zu sichern. Der ganze Stein, der „aus weiter Ferne stammt“, aber noch nicht im Besitz des Vfs. ist, soll 25 kg wiegen. (C. r. 118. 1418—20. 18/6.* Paris.) NIES.

Analytische Chemie.

Erchenbrecher, Bestimmung von Chlor in Brom. Das von dem Verkaufsyndikat von Staßfurt-Leopoldshall in den Handel gebrachte, als technisch chlorfrei bezeichnete Brom darf nach den Verkaufsbedingungen nicht über 0,3% Cl, das Brom-eisen nicht über 0,4% Cl enthalten. Thatsächlich sind aber meist nur einige hundertstel Prozent Cl vorhanden. Zur Best. dieser geringen Mengen empfiehlt Vf. folgendes Verf.: Man löst im Liter 20,6 g chlorfreies Bromnatrium oder 23,8 g Bromkalium, bringt davon 25 ccm in eine ERMENMEYER'sche Flasche, läßt aus der Pipette Fig. 67 6 g des zu prüfenden Broms zufließen, welche genau den Raum zwischen den beiden Marken ausfüllen, verdunstet durch Erwärmen auf dem Sandbade das überschüssige Brom, zum Schluß unter kräftigem Sieden, spült dann die Lösung mit W. vollständig in eine Platinschale, dampft auf dem Wasserbade ein, erhitzt bis zum schwachen Glühen, läßt erkalten und wägt. Das Gewicht ergibt dann in einer Tabelle, welche für 6 g Brom mit 0,01—1% Chlorgehalt berechnet ist, direkt den Chlorgehalt.



Fig. 67.

In der auf diese Mitteilung folgenden Diskussion wird folgende noch einfachere, von KUBIERSCHKY stammende Methode empfohlen: 25 ccm Brom werden mit 25 ccm Normalbromkaliumlg. etwa 5 Min. geschüttelt; man läßt dann absetzen, nimmt von der oberen klaren Fl. 10 ccm in ein tariertes, gut verschließbares Gläschen und wägt. War kein Chlor im Brom, so hat die Normalbromkaliumlg. so viel Brom aufgenommen, daß das spez. Gew. der Lsg. 1,227 ist; war Chlor im Brom, so ist durch die Bildung von Chlorkalium die Lsg. entsprechend leichter. In einer für diesen Zweck ausgearbeiteten Tabelle liest man dem gefundenen spez. Gew. entsprechend die gesuchte Menge Chlor ab. — Vf. glaubt, nach der in Neu-Staßfurt vorgenommenen vergleichenden Prüfung beider Verfahren dem ersteren, von ihm mitgeteilten, den Vorzug geben zu müssen. (Z. angew. Ch. 1894. 635—36. 15/10. Vortrag, geh. im Bezirksverein für Sachsen und Anhalt der D. Ges. f. angew. Ch.)

MEYER.

J. J. Couvée, p-Diazobenzolsulfosäure als Reagens bei der Trinkwasseruntersuchung. Die von GRIESS vorgeschlagene Prüfung des Trinkwassers auf Abfallstoffe mit Diazobenzolsulfosäure ist neuerdings wiederholt Gegenstand der Kritik gewesen (93. II. 548 u. 1106). Vf. beobachtete, daß W., bei welchem die Verunreinigung durch tierische Abfallstoffe ausgeschlossen war, welches aber ziemlich eisenhaltig war, die Rk. deutlich gab, während nach der Filtration des W. in einer Reinigungsanlage, wodurch das Eisen entfernt wurde, die Rk. ausblieb. Vf. stellte fest, daß sonst reines W. mit einem Gehalte von über 0,8 mg Eisen im Liter mit Diazobenzolsulfosäure eine deutliche Gelbfärbung giebt. Wenn also Eisen danach unter Umständen die Ursache des Eintrittes der Rk. sein kann, so ist doch andererseits nicht zu übersehen, daß Wasser mit viel weniger Eisen die Rk. auch häufig geben. Keinenfalls ist auf das Eintreten der Rk. hin das W. zu verdammen. (Nederl. Tijdschr. Pharm. 6. 313—17. Oktober. Middelburg.)

MUHLERT.

W. P. H. v. Driessén Mareeuw, Trennung von Acelanilid, Antipyrin und Phenacetin. Das untersuchte Gemenge bestand aus je 400 mg der drei Substanzen. Durch Behandeln mit 3 ccm W. wurde alles Antipyrin mit etwas Acetanilid extrahiert.

Aus der Lsg. kann das Antipyrin durch Tannin abgeschieden u. durch Ausschütteln des in Natronlauge gelösten Nds. mit Chlf. als solches wiedergewonnen werden. Aus dem anfangs nicht gelösten Teil des Gemenges wird das Acetanilid durch Extrahieren mit 80 ccm W. entfernt. Die Lsg. giebt mit Brom sofort den bekannten Nd. von Bromacetanilid, welcher durch Entbromen mit feuchtem Silberoxyd wieder reines Acetanilid liefert. Der mit W. nachgewaschene Rückstand des Gemenges besteht aus reinem Phenacetin. Die quantitative Trennung ist nach dieser Methode nicht ausführbar. (Nederl. Tijdschr. Pharm. 6. 311—13. Oktober. Utrechts. Pharm. Lab. Mai.) MUHLERT.

Ulbricht, Nachweis des Mutterkorns in Kleien. Die E. HOFFMANN'sche Methode des Nachweises des Mutterkorns ist dann unbrauchbar, wenn die Kleie, was häufig der Fall ist, windenden Knöterich (*Polygon. Convolvulus L.*) enthält, da dieser eine dem Mutterkorn ähnliche, mindestens ebenso starke Rk. mit zwar nicht violetter, sondern gelblichrotem Farbenton giebt, welche aber die Auffindung und quantitative Schätzung des Mutterkorns erschwert oder unmöglich macht. Durch Verss. hat sich Vf. nun überzeugt, daß selbst 0,2% (in etwa der Hälfte der Präparate) und höchstwahrscheinlich noch weniger Mutterkorn in Kleien mikroskopisch sicher nachweisbar ist, wenn man die Kleie je 2 Stunden auf dem Wasserbade mit 1,25% Schwefelsäure und ebensolcher Natronlauge, dann kalt mit absol. A. und Ä. behandelt. (Landw. Vers.-Stat. Dahme. 24/10.; v. Vf. mitgeteilt.) ARENDT.

Victor Lieblein, Die Bestimmung der Acidität des Harns. In früherer Zeit ging man von der Ansicht aus, daß sich die Aciditätsbestimmung im Harne nach Art der Acidimetrie ausführen lasse. Jetzt weiß man dagegen, daß der Säuregehalt des Harns nicht durch Neutralisation mit Lauge ermittelt werden kann, weil der Harn Phosphate enthält, und es kein Phosphat giebt, das gegen Lackmus neutral reagiert. Man hat daher versucht, die einfache Neutralisation durch Entfernung der Phosphate als Erdalkaliphosphate zu ermöglichen, und zwar sind zwei Methoden bekannt, die von MALY und die von FRANZ HOFFMANN. Vf. hat beide auf ihre Verwendbarkeit geprüft.

Die nach MALY benannte Methode. Bei derselben übersättigt man den Harn mit Lauge, fällt die entstandenen normalen Alkaliphosphate durch Chlorbarium und titriert im Filtrate den Überschuss an Lauge zurück. Was von der zugesetzten Lauge fehlt, wäre zur Überführung des einfachen und zweifachsauren Phosphats in normales verbraucht worden. Ist außerdem die Menge der gesamten Phosphorsäure bekannt, so ließe sich berechnen, wie viel von dieser im zweifachsauren Phosphat vorhanden gewesen ist. Ein Verf. hat FREUND angegeben, nach welchem in anderer Weise die Phosphorsäure des zweifachsauren Phosphats ermittelt werden kann (92. II. 807). Führt man aber nach beiden Weisen die Bestimmung der als zweifachsaures Phosphat vorhandenen Phosphorsäure in demselben Harne aus, so erhält man nach MALY Werte, die, wenn auch nicht immer um viel, so doch konstant höher sind, als die nach FREUND. Aus der Gesamtheit seiner Verss. zieht Vf. den Schluß, daß die nach MALY benannte Methode zur Aciditätsbestimmung des Harns nicht geeignet ist, auch nicht nach der Abänderung von FREUND.

Das Verfahren nach FRANZ HOFMANN. Ein abgemessenes Volum Harn wird mit einer Chlorbariumlsg. im Überschuss versetzt und mit einer Ätzbarytlsg. von bekanntem Gehalt bis zur eben auftretenden alkal. Rk. titriert. Die verbrauchte Menge Alkali dient als Ausdruck für die Acidität des Harns. Auch dieses Verf. ist nicht zur quantitativen Bestimmung des zweifachsauren Phosphats, somit auch nicht zur Ermittlung der Acidität des Harns geeignet.

Die Bestimmung des zweifachsauren Phosphats im Harne nach FREUND in ihrer Verwendung zur Aciditätsbestimmung des Harns.

Man ist zu der Annahme berechtigt, daß die Acidität des Harns bedingt ist von dem zweifachsauren Phosphat u. anderen gegen Lackmus sauer reagierenden Verbb., wie z. B. den sauren Oxalaten. Von diesen Salzen macht das zweifachsaure Phosphat sicher die Hauptmasse aus. Nach dem von FREUND angegebenen Verf. (siehe das oben angeführte Citat) kann man in einem Phosphatgemisch die Menge der auf das zweifachsaure Phosphat entfallenden Phosphorsäure bestimmen. Wäre es nun möglich, die Phosphorsäure des Harns ohne Änderung seines Bestandes an anderen sauer reagierenden Verbb. zu entfernen, so würde man erfahren, ob neben dem zweifachsauren Phosphat noch andere sauer reagierende Substanzen vorhanden sind.

Über diese Frage gelangt man indes auf diese Weise zu keinem unzweideutigen Resultat. Aus den mitgeteilten Verss. folgt vielmehr, daß man durch Entfernung der Phosphorsäure aus dem Harne in der Kälte über die Bk. seiner übrigen Bestandteile überhaupt keine sichere Auskunft erhalten kann. Aber der Beweis, daß im Harne neben dem zweifachsauren Phosphat keine anderen sauer reagierenden Verbb. enthalten sind oder wenigstens nicht angenommen zu werden brauchen, läßt sich in anderer Weise erbringen. Er liegt darin, daß nach Zusatz einer selbst schwachen Säure oder eines sauren Salzes zu einem Gemisch von einfach- u. zweifachsaurem Phosphat das zweifachsaure Phosphat einer der zugesetzten sauren Verb. äquivalenten Zuwachs erfährt. Der Zusatz einer geringen Menge einer relativ schwachen Säure oder eines sauren Salzes zu einfachsaurem Alkaliphosphat führt dieses quantitativ in zweifachsaures Salz über. Dieselbe Umsetzung des einfachsauren Phosphats in zweifachsaures wird in dem Harne durch den Rest Säure bewirkt, der nicht durch Carbonate gebunden wird. Daß dabei das Salz der zugesetzten Säure unter der Verdrängung der CO_2 entsteht, ist nebensächlich. Hieraus folgt in bündiger Weise, daß man in der Bestimmung der Phosphorsäure im zweifachsauren Phosphat allein ein durchaus verlässliches Maß für die Acidität des Harns hat.

Die Mengenverhältnisse zwischen dem einfach- und zweifachsauren Phosphat im Harne. Bei 71 Eiweiß- und zuckerfreien Harnen kamen auf die Phosphorsäure des zweifachsauren Phosphats im Mittel 56,88% der Gesamtphosphorsäure, bei 10 Eiweißharnen im Mittel 59,39%, bei 10 diabetischen Harnen im Mittel 57,06%.

Die Bestimmung der Acidität des Harns mittels Farbstoffen. FREUND und TÖPFER haben den Vers. gemacht (94. I. 695) unter Verwendung gewisser Farbstoffe als Indikatoren nicht bloß die Acidität, sondern auch die Alkaleszenz des Harns zu bestimmen. Vf. faßt sein Urteil über diese Methode etwa dahin zusammen, daß man sich leicht von ihrer völligen Unbrauchbarkeit überzeugen könne, ein solches Verfahren könne nicht ernst genommen werden. Die Ausführung der Aciditätsbestimmung und die Berechnung der Analyse. Wie oben erwähnt, fällt die Aciditätsbestimmung im Harne mit der Bestimmung der Phosphorsäure im zweifachsauren Phosphat zusammen. Vf. stellt zum Schluß Vorschriften auf zur Ausführung der Bestimmung und über das Maß, in dem man die Acidität des Harns ausdrücken soll. (Ztschr. physiol. Chem. 20. 52—88. 18/10. Med.-chem. Inst. d. deutschen Univ. Prag.)

SACHSE

L. Kutusow, *Die Anwendung der Kolorimetrie zur quantitativen Bestimmung der Pikrinsäure in ihren Verbindungen mit organischen Basen.* Bei den Unters. über das Auftreten von basischen Prodd. unter den physiologischen u. pathologischen Verhältnissen, besonders von Ptomainen muß man häufig aus den geringsten Substanzmengen die Natur der Basen erkennen. Durch diese Arbeit will Vf. nun auf eine Methode hinweisen, welche bei den Ptomainen mit geringen Mengen und ohne Substanzverlust ziemlich genaue Bestimmungen auszuführen erlaubt. Bekanntlich hat man für die Darstellung und Charakterisierung der Ptomaine sehr häufig die

pikrinsauren Salze angewandt, weil sich diese durch Krystallisationsvermögen und Schwerlöslichkeit auszeichnen. Wenn es gelingt, in einem derartigen Salze die Pikrinsäure zu bestimmen, so ist es in manchen Fällen schon dadurch möglich, die Identität der Base nachzuweisen. Vf. hat nun auf Vorschlag KOESSEL's die quantitative Bestimmung der Pikrinsäure auf kolorimetrischem Wege versucht, und die Brauchbarkeit dieses Verf. an reinen Substanzen festgestellt.

Die Bestimmungen wurden mit zwei verschiedenen Apparaten ausgeführt, erstens mit der von HOPPE-SEYLER beschriebenen kolorimetrischen Doppelpipette u. zweitens mit einem HÜFFNER'schen Spektrophotometer. Aus den Angaben, die Vf. macht, kann man sehen, daß auch für stark verdünnte Legg. die Methode vollkommen anwendbar ist. Die geringe Löslichkeit der Ptomalinpräparate in W. reicht für die Unters. vollkommen aus. (Ztschr. physiol. Chem. 20. 166—69. 18/10. Berlin. Chem. Abteil. des physiol. Inst.) SACHSSE.

M. Krüger und C. Wulff, *Methode zur Bestimmung der sogenannten Xanthinkörper im Harn*. Mit diesem Namen bezeichnet man eine Reihe von Basen, welche in ihren Rkk. u. Zuss. sowohl untereinander, wie mit der Harnsäure nahe verwandt sind. Hierzu gehören: Xanthin, Hypoxanthin, Guanin, Adenin, Heteroxanthin, Theobromin, Theophyllin und Paraxanthin, Coffein, endlich Carnin. Alle Xanthinkörper zeigen in ihrer Konstitution eine weitgehende Übereinstimmung, sie enthalten sämtlich, wie Harnsäure, einen Alloxan- und Harnstoffkern, die in bestimmter Weise mit einander verbunden sind. Zweckmäßig wird man daher für die genannte Körperklasse einen solchen Namen wählen, der die Ähnlichkeit in der Konstitution zum Ausdruck bringt. KOESSEL und KRÜGER schlagen daher für die Harnsäure und die genannten Basen den Namen *Alloxurkörper* vor. Die Basen allein wären demnach als *Alloxurbasen* zu bezeichnen.

KRÜGER hat nun gezeigt, daß Harnsäure quantitativ durch Kupfersulfat u. Natriumdisulfat gefällt werden kann. Man braucht also nur Harn damit zu fällen und den Stickstoff in diesem Nd. nach KJELDAHL zu bestimmen, um ihn dann unter Anwendung einer Korrektur für die mitausgefällten Alloxurbasen auf Harnsäure umzurechnen. Diese Korrektur erhält man, wenn man bei dem zweiten Vers. nach der Methode von SALKOWSKY-LUDWIG den Harnsäurestickstoff ermittelt u. diesen dann von dem Stickstoffergebnis des ersten Vers. abzieht. Die absolute Menge des mit 100 ccm normalen Harns ausgeschiedenen Alloxurbasenstickstoffs beträgt nach den Versuchen 2,6—8 mg N, im Mittel 4,53 mg N. Das Verhältnis von Harnsäure-N : Alloxurbasen-N schwankt von 2,1 : 1 bis 7,6 : 1. Es beträgt im Mittel aus 19 Analysen 3,82 : 1. (Ztschr. physiol. Chem. 20. 176—85. 18/10. Berlin. Chem. Abteil. d. physiol. Inst. u. Irrenanstalt Herzberge.) SACHSSE.

Louis Delaye, *Vollständige Analyse des Weines*. (Forts. zu S. 462.) Zusammenstellung bekannter Untersuchungsmethoden. Auch Nachweis von PbO wird berücksichtigt, das zur Beseitigung von Säure zugesetzt werden soll (dürfte kaum vorkommen. D. Ref.). Zusatz von Abrastol zum Wein wird erwähnt, ohne Angabe des analytischen Nachweises (s. S. FERRIÈRE, Nachweis des Abrastols, S. 462. D. Ref.). (Rev. intern. falsific. 8. 25—27.) SCHMITZ-DUMONT.

C. Violette, *Mitteilungen über Butter und Margarine*. (Forts. zu S. 817.) Es werden die bei Titration der flüchtigen Säuren zu beobachtenden Vorsichtsmaßregeln, sowie die gewichtsanalytische Bestimmung der fixen Säuren u. die Bedeutung beider Bestimmungen für Erkennung eines Margarinezusatzes besprochen. Neues wird nicht gebracht. (Wird fortgesetzt.) (Rev. intern. falsific. 8. 28—30.) SCHMITZ-DUMONT.

Patente.

R. Nietski, Basel, *Darstellung beizenfärbender Thioninfarbstoffe aus Nitrosoderivaten sekundärer oder tertiärer aromatischer Amine durch Gallussäure oder deren Derivate.* Läßt man Paranitrosoderivate tertiärer oder sekundärer Amine auf Gallussäure bei Ggw. von Natriumthiosulfat einwirken, so entstehen eigentümliche, schwach gefärbte Zwischenprodukte. Dieselben werden durch Einw. verd. Alkalien derart verändert, daß sie durch darauffolgende Oxydation an der Luft die im Hauptpatent beschriebenen Farbstoffe bilden. Erhitzt man sie mit verd. Säuren, so gehen sie unter Abspaltung von schwefliger Säure ebenfalls in Verb. über, welche bei alk. Oxydation dieselben Farbstoffe liefern. (Pbl. 15. 787. DRP. 76923. 2/11. 93. — Zus.-Pat. zu 73556. 8/2. 93. vgl. C. 94. I. 1167.)

L. Durand, Huguenin & Co., Hünningen i. E., *Darstellung von blauen Gallo-cyaninfarbstoffen.* Wenn man Dimethyl- oder Diäthylamidoazobenzol auf Gallamin-säure in Ggw. geeigneter Lösungsmittel, wie z. B. A., Eg., Methylalkohol, bei einer dem Siedepunkt dieser Lösungsmittel nahen Temperatur einwirken läßt, so entstehen blaue Farbstoffe, welche wie die gebräuchlichen Gallo-cyaninfarbstoffe eine große Affinität für Metallbeizen und ganz besonders für Chrombeizen besitzen, sich jedoch von dem im Patent Nr. 48996 beschriebenen Gallaminblau dadurch unterscheiden, daß sie in W. II. sind u. deshalb zum Gebrauch nicht in Bisulfitverb. übergeführt werden müssen. (Pbl. 15. 788. DRP. 76937. 1/2. 93.)

Ferd. Evers & Co., Düsseldorf, *Herstellung eines Rostschutzmittels.* Leinöl oder ein trocknendes Öl oder Harz wird unter Zusatz von ca. 10% freier trocknender Ölsäure (z. B. Leinölsäure) mit Kupferoxyd, Kupferbenzoat oder einer Verb. von Kupfer mit der Fettsäure eines trocknenden Öles bis zur gänzlichen oder teilweisen Lsg. erhitzt, die Lsg. filtriert u. mit dem bezüglichen trocknenden Öle auf einen beliebigen Kupfergehalt, etwa 2% Cu, so eingestellt, daß dieselbe noch reichlich freie trocknende Ölsäure enthält. (Pbl. 15. 787. DRP. 76648. 24/10. 93.)

H. u. W. Pataky, Berlin, *Darstellung von Eisenoxydfarben.* Reine Eisenoxydfarben von wertvollen Eigenschaften erhält man, wenn man künstliche oder natürliche Eisenoxyde mit Ätz- oder kohlen-saurem Alkali glüht, das Glühprodukt mit (am besten heißem) Wasser löscht, auswäscht u. den Rückstand glüht. Behufs Erzielung eines reinen Rots wird zum Auswaschen des Glühprod. schwach angesäuertes W. verwendet. (Pbl. 15. 787. DRP. 76 686. 1/8. 93.)

Benno Jaffé u. Ludwig Darmstaedter, Martinikenfelde bei Berlin, *Abscheidung von Wollwachs aus Wollfett.* Um aus dem Wollfett, welches im wesentlichen aus einem Gemenge von ätherartigen Verb. von Cholesterinen und Isocholesterinen mit den verschiedensten Säuren besteht, diejenigen von höherem Schmelzpunkt und von wachsartiger Beschaffenheit zu entfernen, wird das Wollfett in gewöhnlichem Fusöl gelöst und diese Lsg. unter den Schmelzp. des Wollfettes abgekühlt; es findet hierbei, schon wenige Grade unter dem Schmelzpunkte, eine Abscheidung der härteren, wachsartigen Bestandteile statt, während bei stärkerer Abkühlung allmählich immer mehr von den weniger harten Verb. abgeschieden wird, so daß man es ganz in der Hand hat, die Trennung zu unterbrechen, sobald sich genug hartes Wollwachs abgeschieden hat. (Pbl. 15. 788. DRP. 76 613. 23/6. 92.)

Max v. Schmidt auf Altenstadt in Wien, *Raffinieren von Fetten und Ölen.* Während bei dem bisher üblichen Verf., Fette durch Behandlung mit Alkalien zu reinigen, sich leicht zwei Übelstände einstellen, indem sich Emulsionen bilden, und dadurch, daß erwärmte Fette jederzeit geringe Mengen von Seifen auflösen, ein baldiges Ranzigwerden derselben veranlaßt wird, beseitigt das vorliegende neue Verf. beide Übelstände zugleich, indem

1. die Konzentration der Lauge so bemessen wird, daß hierdurch allein schon ein sofortiges Aussalzen der neugebildeten Seife stattfindet und somit jede Emulsions-gefahr vermieden wird, und

2. die Verseifung in der Kälte, d. h. bei einer Temperatur von höchstens 30° erfolgt, unter welchen Umständen ein Auflösen der Seife vollständig ausgeschlossen ist. Dadurch ist es möglich, nicht nur die Verluste auf ein Minimum zu reduzieren, sondern auch die Qualität und Haltbarkeit der raffinierten Öle wesentlich zu verbessern. (Pbl. 15. 788. DRP. 76 615. 25/6. 93.)

F. C. Glaser, Berlin, *Herstellung porösen, rauchschwachen Schießpulvers*. Zur Ladung von Jagd- und Platzpatronen oder Manöverkartuschen ist es wünschenswert, ein rauchschwaches Pulver von geringem kubischen und spezifischen Gewicht sowie leichter Entzündlichkeit zu haben. Zu diesem Zweck wird der Masse des Explosivstoffes vor der Formgebung ein chemisch indifferenten Körper zugesetzt, der dann ausgelaut, verdampft oder sonstwie entfernt wird. Als derartigen löslichen oder flüssigen Stoff verwendet man Zucker, Salpeter, Naphtalin oder Paraffinöl. (Patentbl. 15. 697. DRP. 75 822. 14/12. 92.)

E. G. Acheson, Monongahela City, V. St. A., *Darstellung einer kristallinen Kohlenstoffsiliciumverbindung*. Kohlenstoffhaltiges Material (Koks) wird mit Kieselsäure oder einem Silikat (von Thonerde, Kalk) vermischt und, zweckmäßig unter Zusatz eines Flusmittels, in einem elektrischen Ofen vermittels eines hindurchgeleiteten Stromes auf hohe Temperatur erhitzt. Zur Erleichterung der Rk. empfiehlt es sich, zwischen den in das Gemisch eingebetteten Polspitzen einen Graphitkern zu bringen, so daß der Widerstand verringert wird. Das vom Erfinder Carborund genannte Produkt zeichnet sich durch seine Härte aus; anscheinend entspricht es der Formel SiC . (Patentbl. 15. 847. DRP. 76 629. 16/10. 92.)

F. v. Heyden Nachf., Radebeul bei Dresden, *Reinigung von rohem Toluolsulfonamid*. Das Verf. stützt sich auf die Beobachtung, daß sich die Toluolsulfonamide in alkalischen Flüssigkeiten leicht auflösen (wahrscheinlich unter Bildung von Salzen), und daß beim fraktionierten Ausfällen eines so gelösten Gemisches des o- und p-Toluolsulfonamids zuerst die o- und zuletzt die p-Verb. ausfällt. Hiernach erzielt man eine Reinigung von rohem Toluolsulfonamid, bezw. eine Anreicherung dieses an dem wertvolleren o-Amid in der Weise, daß man ersteres in Alkali löst, von etwaigen Verunreinigungen abfiltriert und nunmehr mit Säuren im Überschuß das Toluolsulfonamid fällt, bezw. mit einer für die Abscheidung des gesamten Toluolsulfonamids nicht hinreichenden Säuremenge versetzt. Man kann auch das rohe Amid mit einer solchen Menge Alkali behandeln, daß nur vorwiegend p-Toluolsulfonamid gelöst wird. (Patentbl. 15. 847. DRP. 76 881. 20/5. 92.)

A. Kossel, Berlin, *Gewinnung von Nucleinsäuren*. Um die in verschiedenen Organen (Thymusdrüse, Hoden u. a.) sich findende Nucleinsäure in eiweiß- und peptonfreiem Zustande herzustellen, bindet man die in den wss. Auszügen enthaltene Nucleinsäure an Metallhydroxyde u. scheidet aus dem erhaltenen, event. gereinigten Nd. durch Salzsäure und Alkohol die Nucleinsäure ab. (Patentbl. 15. 847. DRP. 77 129. 15/10. 93.)

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Darstellung resorbierbarer Eisenverbindungen der Phosphorfleischsäure*. Mit Hilfe einer phosphorhaltigen Verb. der Fleischsäure gelingt es, Eisenpräparate herzustellen, welche das Eisen in organischer Bindung enthalten und resorbierbar sind. Man versetzt die wss. Lsg. von Fleischextrakt mit Barythydrat, bis ein Probefiltrat auf weiteren Zusatz keinen Nd. mehr erzeugt. Das nötigenfalls von überschüssigem Baryt befreite Filtrat wird hierauf mit organischen oder anorganischen Eisensalzen gekocht, wobei sich das resorbierbare Eisenpräparat ausscheidet. (Patentbl. 15. 847. DRP. 77 136. 20/12. 93.)

O. Lauffer, Berlin, *Darstellung eines die Entfernung u. Neubildung von Kesselstein bewirkenden, bezw. verhütenden Extraktes aus gerbstoffhaltigen Materialien*. Ein durch reichliche Anlagerung von Hydroxylgruppen gekennzeichnetes Derivat des Gerbstoffes zeichnet sich durch die Fähigkeit aus, die Bildung von Kesselstein zu verhindern und etwa schon vorhandenen zu entfernen. Man erhält diese Substanz, wenn man Fichten-, Eichen- etc. -rinde mit Ammoniak kocht und nachher Milchsäuregärung einleitet, oder indem man die gerbstoffhaltigen Rohmaterialien unter Dampfdruck kocht u. nachher vergären läßt. (Patentbl. 15. 847. DRP. 77 124. 4/7. 93.)

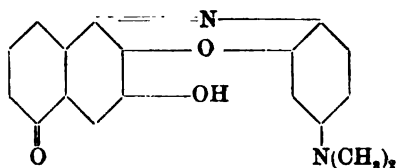
Höndorf, Becker & Cie., Magdeburg-Neustadt, *Darstellung von Bariumhydroxyd.* Bei dem Verf. des Hauptpatentes ist ein Zusammensintern beim Brennen der aus Pflanschlam u. den Rückständen aus dem Barytregenerationsofen bestehenden M. nicht ganz ausgeschlossen. Man vermeidet diesen schädlichen Umstand, indem man die sich entwickelnde Kohlensäure absaugt. Hierdurch wird es möglich, mindestens 70% des Bariumcarbonatgehaltes nutzbar zu machen. (Patentbl. 15. 847. DRP. 77 002. 9.1. 94. — Zus.-Pat. zu 60 908. 8/2. 91; C. 92. 1. 728.)

B. Brede, Berlin, *Darstellung einer Lack- und Farbenbeize.* Der üblichen Beizmasse (Kreide, Ätzalkali, Mehlkleister) wird eine Seife zugesetzt, welche in der Weise hergestellt ist, daß Leinöl mit Ätzlauge zu schwacher Seife versotten, letzterer eine bestimmte Menge Paraffinöl zugesetzt und die so erhaltene weiche Seife durch Eindrücken von Kalkhydrat in eine salbenartige Masse verwandelt wird. Das in der Seife fein verteilte, aber sonst unveränderte Paraffinöl soll die Holzfaser vor Zerstörung schützen. (Patentbl. 15. 817. DRP. 77 130. 7/11. 93.)

L. Cassella & Co., Frankfurt a. M., *Erzeugung von Polyazofarbstoffen auf der Faser unter Anwendung der Amidonaphtoldisulfosäure H.* Die im Patent Nr. 71457 beschriebene Erzeugung von neuen Azofarbstoffen aus in alkal. Lsg. kombinierten Diazoderivaten der Amidonaphtoldisulfosäure H und Aminen oder Phenolen läßt sich auch auf der Faser vornehmen. Man färbt z. B. Wolle mit Diaminblau, dem Azofarbstoff aus Benzidin und vorgenannter Säure, diazotiert und kuppelt dann mit α -Naphtol in alkalischer Lsg., wodurch man graue bis grauschwarze Färbungen erhält. (Patentbl. 15. 829. DRP. 75 992. 17/3. 91.)

L. Cassella & Co., Frankfurt a. M., *Darstellung von farbigen Ätzmustern auf Axofarbengrund.* Auf vegetabilische Gewebe, welche mit diazotierbaren und zugleich reduzierbaren Farbstoffen, z. B. Diaminschwarz, einem Produkt aus Benzidin und p-Amidonaphtolsulfosäure, oder Diazurin aus CLEVE'scher α -Naphtylaminsulfosäure gefärbt sind, wird eine Druckfarbe aufgedruckt, welche aus diazotierbaren, aber nicht reduzierbaren Körpern, z. B. den Sulfosäuren der Schwefelungsstufen des Dehydrothioparatoluidins (Primulin, Polychromin, Thiochromogen), Zinkstaub, Bisulfit und einem Verdickungsmittel besteht. Man dämpft dann, passiert durch verd. Salzsäure und entwickelt schließlich durch auf einander folgende Behandlung in einem angesäuerten Nitritbade und einem zweiten Bade, welches ein Phenol, z. B. β -Naphtol oder Resorcin, oder ein Amin, z. B. Phenylendiamin, gelöst enthält, Druck u. Grund zu verschiedenen echten Farben. So erhält man Türkischrot auf Dunkelblau durch Diaminblauschwarz s, Primulin u. β -Naphtol, Rot auf Schwarz durch Diaminschwarz, Primulin u. Phenylendiamin, Orange auf Schwarz durch Diaminschwarz R O, Polychromin (GEIGY) u. Resorcin, Scharlach auf Dunkelblau durch Diaminschwarz R O, Thiochromogen (DAHL) u. SCHAEFFER'sche Säure. — Das Rot auf Schwarz ist sehr wasch- und säureecht und billiger als der bekannte sogen. Türkischrot-Indigo-Artikel, aber weniger lichtecht. (Patentbl. 15. 829. DRP. 76 234. 31/8. 92.)

Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co., Elberfeld, *Darstellung von blauen beizenfärbenden Oxazinfarbstoffen.* Blaue beizenfärbende Oxazinfarbstoffe erhält man, wenn man die Nitrosoverb. der alkylierten m-Oxyaniline, bzw. m-Oxy-o-toluidine bei Ggw. eines geeigneten Lösungsmittels auf α, β -Naphtohydrochinon, α -Amido-



β -Naphtol u. β -Amido- α -naphtol, bzw. deren Sulfosäuren einwirken läßt. Diese neuen Farbstoffe besitzen höchstwahrscheinlich die nebenstehende Konstitution. Die nicht sulfurierten Farbstoffe sind in Wasser äußerst schwer löslich. Geht man vom α -Amido- β -naphtol oder β -Amido- α -naphtol oder deren Sulfosäuren aus, so spaltet sich während der Reaktion die Amidogruppe in Form von Ammoniak ab und wird durch Sauerstoff ersetzt. (Patentbl. 15. 833. DRP. 77 120. 31/3. 93.)

Verlag von LEOPOLD VOSS

in Hamburg, Hohe Bleichen 34.

Chemie

Chemisches Central-Blatt.
Zeitschrift für anorg. Chemie.
Bellstein, Handb. d. org. Chemie. 3. Aufl.
Arnold, Repetitorium der Chemie. 6. Aufl.
Lassar-Cohn, Arbeitsmeth. f. org. Labor. 2. Aufl.
Elsner, Praxis des Chemikers. 5. Aufl.
Krüss, Spez. Methoden der Analyse. 2. Aufl.
Traube, Physikal. chem. Methoden.
Arendt, Technik d. Experimentalchemie. 2. Aufl.
u. s. w.

Medizin

Jahrbücher d. Hamb. Staatskrankenanstalten.
Beiträge zur Augenheilkunde.
Monatshefte für prakt. Dermatologie.
Dermatologische Studien.
Internat. Atlas seltener Hautkrankheiten.
Eisenberg, Bakteriöl. Diagnostik. 3. Aufl.
Klebs, Die causale Behandl. der Tuberculose.
Prochownik, Massage in der Frauenheilkunde.
Helmholtz, Handbuch d. physiol. Optik. 2. Aufl.
u. s. w.

Philosophie

Kant's sämtliche Werke.
Herbart's sämtliche Werke. 2. Abdruck.
Drobisch, Neue Darstellung der Logik. 5. Aufl.
Lipps, Grundzüge der Logik.
Lasswitz, Geschichte der Atomistik.
Biese, Die Philosophie d. Metaphorischen.
Rehmke, Lehrbuch d. allg. Psychologie.
Zeitschrift für Psychologie.
Wundt, Menschen- und Thierseele. 2. Aufl.
u. s. w.

Litteratur- geschichte

Portig, Schiller.
Bing, Novalis.
Günther, E. T. A. Hoffmann.
Ellas etc., Bernays-Schrift.
Theatergeschichtliche Forschungen.
Sigmann, Das deutsche Drama. 2. Aufl.
Werner, Lyrik und Lyriker.
Mädiger, Die letzten Marienbilder.
u. s. w.

Hygiene

Mosso, Körperl. Erziehung der Jugend.
Perlia, Hygiene des Auges.
Bredgen, Behinberte Atematmung.
Zeitschrift für Schulgesundheitspflege.
Jausse, Grundriß der Schulgesundheitspflege.
Key-Burgerstein, Schulhyg. Untersuchungen.
Jausse, Hygiene der Knabenhandarbeit.
Tarnowsky, Prostitution.
Kotelmann, Gesundheitspflege im Mittelalter.
u. s. w.

Probenummern der oben genannten Zeitschriften, Prospekte über einzelne Werke und ganze Disziplinen stehen auf Verlangen unberechnet zu Diensten, auch in grösserer Anzahl. Die Bücher sind durch fast alle Buchhandlungen des In- und Auslandes zu beziehen; wo solche Verbindung fehlt, liefert die Verlagshandlung gegen Einsendung des Betrages auch direkt.

Hamburg, Hohe Bleichen 34.

Leopold Voss.

Analytische ^[169]
Waagen und Gewichte
 empfiehlt billigst
Aug. Degenhardt,
 Cassel, Jordonstr. 2.

Japanlackfarbe,
peinture brillante du Japon,
 schützt Holz und Metalle gegen atmo-
 sphärische Einflüsse besser als Ölanstrich
 oder Lacküberzug. ^[118]
Societät Molijn & Co., Rotterdam.

Jute-Sackband,
 4fach bis 6fach à 60 Pf. per Kilogr., 8fach
 bis 11fach à 65 Pf. per Kilogr.

Sackcordel,
 gute, starke Qualität à 75 Pf. per Kilogr.

Plombenschnur
 zum Zubinden der Säcke, welche plom-
 biert werden sollen, à 100 Pf. per Kilogr.

Näh-Bindfaden
 zum Zunähen der Säcke à 110 Pf. per
 Kilogr. liefern als Spezialität ^[188]

Brüder Holtschmidt,
 Braunschweig. 67.

VON PONCET, GLASHÜTTEN WERKE,
 Berlin S.O., Köpnickerstrasse 54.



Fabrik und Lager
 aller

**Gefäße und
 Gerätschaften**
 für chem. pharmac.
 Zwecke,

desgl. **Schau- und
 Verpackungsgefäße**
 für Chemikalien, Drogen,
 Parfumerie etc.

Neu!
Neu Filtrirtrichter mit Innenrippen,
 sehr praktisch. ^[99]
 Preisverzeichnisse gratis und franko.

Deutscheschwamm-Import-Haus

J. Lorenz, Offenbach a. M.

Billigste und reellste Be-
 zugsquelle in Schwämmen
 jeder Art. ^[158]

Muster-Sortimente 5—100 Mark.

Für Chemiker!

Repetitorium der Chemie.

Von
Dr. Carl Arnold.
 Sechste, verbesserte und ergänzte Auflage.
 Preis gebunden M. 6.—.

Arbeitsmethoden für organisch-chemische Laboratorien.

Von
Dr. Lassar-Cohn.
 Zweite, vermehrte und verbesserte Auflage.
 Mit 42 Fig. im Text. Preis M. 7.50.

Physikalisch-chemische Methoden.

Von
Dr. J. Traube.
 Mit 97 Abbildungen im Text.
 Preis M. 5.—.

Spezielle Methoden der Analyse.

Anleitung
 zur Anwendung physikalischer Methoden in der Chem.
 von
G. Krüss.
 Mit 35 Abbildungen im Text.
 Zweite, durchgesehene und vermehrte Auflage.
 Preis M. 3.50.

Kolorimetrie und quantitative Spektralanalyse.

Von
Prof. Dr. G. Krüss und Dr. Hugo Krüss
 in München. in Hamburg.
 Mit 34 Abbildungen im Text u. 6 Tafeln.
 Preis M. 8.—.

Moderne Chemie.

Von
Dr. Lassar-Cohn.
 Preis M. 3.50.

Technik der Experimentalchemie.

Von
Dr. Rudolf Arendt.
 Zweite umgearbeitete Auflage.
 Mit 780 in den Text eingedruckten Holzschnitten
 und einer Tafel.
 Preis brosch. M. 20.—, geb. M. 22.50.
 Verlag von Leopold Voss in Hamburg.

Central-Blatt.

Vollständiges Repertorium
für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie.

Redaktion: Professor Dr. Rudolf Arendt
in Leipzig-Gohlis, Sidonienstrasse 7, I.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Dr. G. BODLÄNDER in Clausthal i/H. — Dr. E. FROMM in Freiburg i. B. — Dr. HEFELMANN in Dresden. — Prof. Dr. JANECEK in Agram. — Dr. RICH. JOS. MEYER in Berlin. — Dr. F. MUHLEBT in Prag. — Prof. Dr. W. NERNST in Göttingen. — Prof. Dr. F. NIES in Hohenheim. — Prof. Dr. R. SACHSE in Leipzig. — Dr. A. SAUER in Heidelberg. — Dr. V. WACHTER in Nördlingen. — Dr. A. WIETOL in St. Petersburg.

Verlag von LEOPOLD VOSS in HAMBURG, Hohe Bleichen 34.

LXV. Jahrgang (IV. Folge. VI. Jahrgang) Band II.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände.

Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben. Preis des Bandes 30 Mark.

Inhalt: Anorganische Chemie. Ed. Schär, Bemerkungen über unterschweflige Säure 937. — W. Ramsay, Die Nichtexistenz gasförmigen Salpetrigsäureanhydrids 937. — C. Serono, Antimonigsäurehydrat 938. — Lothar Meyer und Karl Seubert, Über das Verhältnis der Atomgewichte des Wasserstoffs und des Sauerstoffs 938. — F. W. Schmidt, Über ein weißes, in Ammoncarbonat lösliches Zinnsulfid 939. — Berthelot, Sublimation des roten und gelben Quecksilberjodids 939. — G. Neumann, Mangantrichlorid und Chlorkupfersäuren 939. — H. L. Robinson, Die Gegenwart von Vanadium im technischen Ätznatron 940.

Organische Chemie. Roland Scholl, Über Formylchloridoxim 940. — Th. Curtius und Karl Heidenreich, Stickstoffkohlenoxyd und Diharnstoff 941. — K. Auwers und K. Haymann, Über das Verhalten der Natriumsalze von Phenolen gegen Mono- und Dichloressigester 942. — R. Anschütz und W. Posth, Über zwei cyclische Ester des Brenzkatechins 944. — Robert Albert, Über Phenolphthaleinanhydridanilid und Galleinanilid 944. — Alfred Werner, Über Hydroximsäurechloride und ihre Umwandlungsprodukte 944. — S. Gabriel, Zur Darstellung des Phenylnitromethans 945. — O. Stein, Über das p-Diamidodiphenylmethansulfon 945. — J. Volhard, Synthese und Konstitution der Vulpinsäure 945. — Rud. Schenck, Über Pulvinaminsäuren und Pulvinsäureester 947. — J. Volhard und F. Henke, Über die Derivate des Diphenylketipinsäuredinitrils oder Oxalylbisbenzylcyanurs 948. — C. Zengelis, Über Tetrahydronaphtalsäure 950. — Th. Methner, Über die Einwirkung von Formaldehyd auf Chinaldin 950. — C. Goldschmidt, Isochinolinsynthese 951. — Helen Abbott Michael, Zur Konstitution des Phloretins 951. — Aug. Schneegans und J. E. Geroch, Über Gaultherin 951. — Ernst Schmidt, Über das Scopolamin 952. — Annibale Ferraro, Reaktionen des Santonins, Veratrins und Resorcins 953.

Physiologische Chemie. W. Spitzer, Die zuckerzerstörende Kraft des Blutes und der Gewebe 954.

Analytische Chemie. Beschlüsse des Vereins schweizerischer analytischer Chemiker 955. — P. Dietrich, Über die Grenzen der forensischen Verwertbarkeit des chemischen Arsennachweises bei Exhumierungen 955. — A. C. Christomano, Über einen neuen Kohlensäurebestimmungsapparat 956. — J. B. Cohen u. G. Appleyard, Einfache Methode zur Bestimmung der Kohlensäure in der Luft 956. — Adalberto Pasquali, Beitrag zur analytischen und chemisch-toxikologischen Erforschung des Hydroxylamins 957. — C. A. Seyler,

Bestimmung von Carbonaten und Ätzalkalien in Gemischen 958. — Vincent Edwards, Die Bestimmung von Kali in Düngemitteln 958

Technische Chemie. C. Lossen, Kurze Mitteilung über ein neues Verfahren, goldführende Erze mit Brom zu behandeln unter Regeneration des angewandten Broms 958. — F. Schaffer und Alfred Bertschinger, Über die schweflige Säure im Weine 958. — L. T. Thorne, Oxyölgas zur Aufbesserung von Leuchtgas 959. — B. Lach, Der gegenwärtige Stand der Ceresinindustrie 960.

Patente 960.

Namenregister.

Albert, R. 944.	Ferraro, A. 953.	Neumann, G. 939.	Serono, C. 938.
Anschütz, R. 944.	Gabriel, S. 945.	Pasquali, A. 957.	Seubert, K. 938.
Appleyard, G. 956.	Gerock, J. E. 951.	Posth, W. 944.	Seyler, C. A. 955.
Auwers, K. 942.	Goldschmidt, C. 951.	Ramsay, W. 937.	Spitzer, W. 954.
Berthelot 939.	Haymann, K. 942.	Robinson, H. J. 940.	Stein, O. 945.
Bertschinger, A. 958.	Heidenreich, K. 941.	Schär, E. 937.	Thorne, L. T. 959.
Christomanos, A. C. 956.	Henke, F. 948.	Schaffer, F. 958.	Volhard, J. 945. 948.
Cohen, J. B. 956.	Lach, B. 960.	Schenck, R. 947.	Werner, A. 944.
Curtius, T. 941.	Lossen, C. 958.	Schmidt, E. 952.	Zengelia, C. 950.
Dietrich, P. 955.	Methner, T. 950.	Schmidt, F. W. 939.	
Edwards, V. 958.	Meyer, L. 938.	Schneeggans, A. 951.	
	Michael, H. A. 951.	Scholl, R. 940.	

Aleynige Inseraten-Annahme
bei **Rudolf Mosse**
Annoncen-Expedition
für sämtliche Zeitungen
Deutschlands u. d. Auslandes.
Hamburg, Berlin, Breslau, Chemnitz, Cöln a. Rh., Dresden, Frankfurt a. M., Leipzig, Magdeburg, Mannheim, München, Nürnberg, Prag, Stuttgart, Wien, Zürich, London.

Anzeigen.

Insertions-Gebühren
für die
60 mm breite Petitzeile
20 Pfennige.

Ich suche zu kaufen
und zahle guten Preis (event. tausche
auch gegen andere Bände)

**Poggendorff's Annalen
der Physiku. Chemie**
Band 31—33 (1834).

Auch Offert. anderer Bände, wie von Serien
dies. Zeitschrift, sind mir stets willkommen.

Leipzig, Magazingasse 4.
170] **Gustav Fock.**

Verlag von Leopold Voss in Hamburg.

Handbuch der organischen Chemie.

Von Dr. F. Beilstein.

Dritte Auflage.

Erscheint in Lieferungen zum Preise von **M 1.80.**

Deutsches Schwamm-Import-Haus

J. Lorenz, Offenbach a. M.

Billigste und reellste Be-
zugsquelle in Schwämmen
jeder Art. 158

Muster-Sortimente 5—100 Mark.

Analytische [169]
Waagen und Gewichte
empfiehlt billigst
Aug. Degenhardt,
Cassel, Jordanstr. 2.

Japanlackfarbe,
peinture brillante du Japon,
schützt Holz und Metalle gegen at-
mosphärische Einflüsse besser als Ölanstrich
oder Lacküberzug. 113
Societät Molijn & Co., Rotterdam.

Jute-Sackband,
4 fach bis 6 fach à 60 Pf. per Kilogr., 8 fach
bis 11 fach à 65 Pf. per Kilogr.
Sackcorderl,
gute, starke Qualität à 75 Pf. per Kilogr.

Plombenschnur
zum Zubinden der Säcke, welche plom-
biert werden sollen, à 100 Pf. per Kilogr.

Näh-Bindfaden
zum Zunähen der Säcke à 110 Pf. per
Kilogr. liefern als Spezialität 138
Brüder Holtschmidt.
Braunschweig. 67.

Chemisches Central-Blatt.

1894 Band II.

Nr. 24.

12. Dezember.

Anorganische Chemie.

Ed. Schär, Bemerkungen über unterschweflige (hydroschweflige) Säure. Während in den chemischen Hand- und Lehrbüchern die Arbeiten von SCHÜTZENBERGER, BERNTHSEN u. a. über die hydroschweflige Säure genannt und besprochen werden, sind die Publikationen von SCHÖNBEIN, des ersten Beobachters dieser interessanten Verb., in die chemische Litteratur entweder gar nicht oder nur höchst fragmentarisch aufgenommen worden, und doch verdienen es die Verss. dieses Forschers, der Vergessenheit entrissen zu werden. Die Originalabhandlungen sind veröffentlicht in den Verh. der Basler Naturf.-Ges. 1852 und 1858 und in den Sitzungsber. der k. Akad. d. Wiss. in Wien 1853 und 1854. SCHÖNBEIN hat zuerst konstatiert, daß die hydroschweflige Säure H_2SO , (nach BERNTHSEN H_2S_2O) Indigo gegenüber ein eminentes Bleichvermögen besitzt, eine Eigenschaft, welche ganz allgemein einer Reduktionswirkung dieser Säure zugeschrieben wird, obgleich SCHÖNBEIN ausdrücklich betont, daß von einer Reduktion hierbei keine Rede sein könne, da die Blaufärbung bei Einw. von Reduktionsmitteln (H_2S) auf die entfärbte Indigolösung wieder auftritt, und überhaupt alle Mittel, welche die hydroschweflige Säure zerstören, die blaue Farbe wieder hervorrufen. Hierzu kommt, daß die entfärbte Lsg. durch Erwärmung, auch bei völligem Ausschluss der Luft, wieder blaue Farbe annimmt. SCHÖNBEIN nimmt vielmehr an, daß man es bei der fraglichen Einw. mit der Bildung einer lockeren Verb. aus Indigblau und hydroschwefliger Säure zu thun habe. Die Behauptung von SCHÜTZENBERGER, SCHÖNBEIN habe an eine Oxydationswirkung durch irgendwie gebildetes Ozon gedacht, ist im Hinblick auf die Originalarbeiten des letzteren absolut unverständlich. Eine große Fülle von Einzelbeobachtungen über das Verhalten der hydroschwefligen Säure finden sich in einer größeren Abhandlung: „Über Farbenveränderungen“ (l. c.); aus derselben geht u. a. hervor, wie außerordentlich das Bleichungsvermögen Indigolösung gegenüber dasjenige der schwefligen Säure übertrifft: 50 g einer wss. schwefligen Säure vermochten nach Überführung in hydroschweflige Säure durch Behandlung mit 5 g Zink 1 kg Indigolösung zu entfärben. — Vf. hat Verss. über die Wiederbläuung der Indigolsg. durch reduzierende Mittel angestellt, wobei sich die Beobachtung von SCHÖNBEIN bestätigte, daß die Färbung in der Regel ebenso rasch und mit ähnlicher Intensität auftritt, wie diejenige, welche durch oxydierende Substanzen, wie Chromsäure, Übermangansäure, Hypochlorite, Ferrisalze u. Ouprisalze hervorgerufen wird. Vf. vermag dieses gleichartige Verhalten der durch hydroschweflige Säure entfärbten Indigolösung gegen Reduktions- und Oxydationsmittel nicht mit der gewöhnlichen Annahme in Einklang zu bringen, daß Indigblau durch hydroschweflige Säure zu Indigweiß reduziert wird. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 2714—22. 29/10. [1/10.] Straßburg. Pharm. Inst. d. Univ.)

MEYER.

W. Ramsay, Die Nichtexistenz gasförmigen Salpetrigsäureanhydrids. Aus Anlaß der Arbeit von LUNGE und PORCHNEU (S. 771) hebt der Vf. hervor, daß hierdurch ein alter zwischen dem Vf. und LUNGE geführter Streit dahin entschieden sei, daß des Vf. Ansicht von LUNGE als richtig anerkannt wurde. Bei Temperaturen

über — 21° zersetzt sich das flüssige Stickstofftrioxyd und besteht nicht im Gasstande. (Chem. News 70. 187. 19/10.)

BODLÄNDER

C. Serono, *Antimonigsturehydrat*. Versetzt man eine Lsg. von Antimonsulfid in Kalilauge mit Kupfervitriol, bis eine abfiltrirte Probe, mit Säuren versetzt, nicht mehr einen orangefarbenen, sondern einen weißen Nd. giebt, so erhält man nach FRESSENIUS ein Hydrat $\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Vf. hat den Vers. in derselben Weise wiederholt, wobei sich herausstellte, daß die Verb. kein Hydrat der antimonigen Säure, sondern ein Hydrat der Antimonsäure, und zwar die Orthoantimonsäure, H_3SbO_4 , ist. Es muß also bei der Darst., wie sie oben angegeben ist, eine Oxydation stattgefunden haben. Durch den O der Luft kann diese nicht bewirkt werden, da die ganze Operation in einer Wasserstoffatmosphäre vorgenommen werden kann, und trotzdem das Prod. Antimonsäure ist. Die Oxydation erfolgt durch die Einw. des Cuprisulfats auf die alkal. Fl., und demgemäß kann man auch Kupferoxydul nachweisen. (Gaz. chim. ital. 24. II. 274—76. 30/9. Turin.)

SACSESE

Lothar Meyer und Karl Seubert, *Über das Verhältnis der Atomgewichte des Wasserstoffs und des Sauerstoffs*. THOMSEN hat Verss. mitgeteilt, durch welche er das Verhältnis der Äquivalentgewichte von Ammoniak u. Chlorwasserstoff bestimmte (94. I. 993). Er fand für dasselbe im Mittel den Wert $\text{NH}_3 : \text{HCl} = r = 0,46743$, d. h. eine um etwa 0,056% kleinere Zahl, als die sich aus den Atomgewichtbestimmungen von STAS ableitende. THOMSEN hat nun seine Resultate zur Berechnung des Verhältnisses der Atomgewichte von Sauerstoff zu Wasserstoff verwertet und gelangte zu dem Schlusse, daß $\text{H} : \text{O} = 0,99946 : 16$, also innerhalb der unvermeidlichen Fehler gleich 1 : 16 sei. Dieses Ergebnis ist überraschend, da zahlreiche neuere Bestimmungen fast durchweg für dieses Verhältnis Werte ergeben haben, die zwischen 15,88 und 15,96 liegen, also gegen die PROUT'sche Regel sprechen. Eine nähere Prüfung läßt nun prinzipielle Bedenken gegen die von THOMSEN aus seinen Berechnungen gezogenen Folgerungen aufsteigen. — Um das Atomgewichtsverhältnis $\text{O} : \text{H}$ bis auf eine Einheit der zweiten Dezimale (d. i. der vierten Ziffer) festzustellen wie dies wünschenswert erscheint, sind Beobachtungen erforderlich, deren Fehler sich nicht bis in diese Stelle erstrecken, also kleiner sind, als $0,01 : 15,96 = 0,06 : 100$, d. h. der mögliche Fehler darf ein Tausendstel des zu bestimmenden Wertes nicht überschreiten. Wie Vf. zeigen, genügen die THOMSEN'schen Bestimmungen dieser Forderung nicht, und zwar aus Gründen rechnerischer Art. Die Unsicherheit liegt — das ermittelte Verhältnis r als fehlerfrei angenommen — in den bei der Ausrechnung benutzten Zahlenwerten der Atomgewichte von Chlor u. Stickstoff. Diese Werte sind schon in der vierten Ziffer (der zweiten Dezimale) unsicher, folglich ist auch im Zähler des Bruches $\frac{r \text{Cl} - N}{3 - r}$, welcher das Atomgewicht des Wasserstoffs repräsentiert, die zweite Dezimale, also schon die dritte Ziffer unsicher. Ein Fehler von einer Einheit in dieser Ziffer macht aber hier bei der Kleinheit der Differenz schon ein halbes Prozent des Wertes aus, während zur bejahenden Entscheidung der Streitfrage, ob das Atomgewichtsverhältnis von Sauerstoff und Wasserstoff eine ganze Zahl sei, mindestens eine bis auf ein halbes Tausendstel reichende Genauigkeit verlangt werden muß. Vf. zeigen, daß, wenn man die benutzten Atomgewichtszahlen um nur je eine halbe Einheit der unsicheren zweiten Dezimale, also um 0,005 größer oder kleiner annimmt, man für O 16,044 oder 15,954 erhält. Diese Zahlen weichen von einander um 0,6% ihres Wertes ab.

Es zeigt sich also, daß aus den indirekten Bestimmungen von THOMSEN das Verhältnis von $\text{O} : \text{H}$ nicht mit dem Grade der Sicherheit abgeleitet werden kann, daß ihnen gleiches Gewicht wie den unmittelbaren Bestimmungen dieses Wertes zukäme. Die Schwierigkeiten einer sicheren experimentellen Entscheidung dieser

Frage sind freilich sehr groß, da zur Erzielung einer die vierte Ziffer einschließenden Genauigkeit 10—20 g oder 110—220 l Wasserstoff gewogen werden müßten. STAS trug sich mit dem Plane, ein ganzes Liter Wasser elektrolytisch zu zersetzen u. den Wasserstoff an einer sehr großen Platinkathode abzuscheiden. Die Ausführung dieses Gedankens wird vielleicht durch die mächtigen elektrischen Kräfte, über die man jetzt verfügt, ermöglicht. Auch KEISER's Palladiummethode kann eine Entscheidung in dieser Richtung herbeiführen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 2770—73. 29/10. [13/10.])

MEYER.

F. W. Schmidt, *Über ein weißes, in Ammoniumcarbonat lösliches Zinnsulfid*. Zur Darst. absolut reinen arsenfreien Zinns verfuhr Vf. in der Weise, daß das reinste Zinn des Handels in konz. HCl gel., die Lsg. mit rauchender Salpetersäure oxydiert und dann in der Kälte mit Schwefelwasserstoffwasser behandelt wurde. Um das gefällte Zinnsulfid ganz sicher arsenfrei zu erhalten, wurde es noch mit einer Lsg. von Ammoniumcarbonat ausgekocht. Als diese Auskochen mit verd. Schwefelsäure übersättigt wurden, fiel unerwarteterweise ein starker, äußerst voluminöser Nd. von weißer Farbe aus, der sich leicht in Ammoniak u. Schwefelammonium löste u. sich aus diesen Lsgg. beim Ansäuern wieder weiß abschied. Nach vollständigem Auswaschen löste sich die weiße Fällung ganz allmählich sogar in W. Eine Atomgewichtsbestimmung durch Abrösten des weißen Sulfides und Reduktion des erhaltenen Oxydes zu Metall ergab den für Zinn fast genau stimmenden Wert $R^V = 117,4$ (BERZELIUS 117,7).

Es ergibt sich also, daß auf unserem Wege gewonnenes Schwefelzinn sich in Ammoniumcarbonat in ziemlich beträchtlicher Menge (10%) auflöst, ein Umstand, der sehr zu Ungunsten der beliebten qualitativen Methode der Trennung des Arsens vom Zinn mittels Ammoniumcarbonat spricht.

Beliebige Mengen des weißen Zinnsulfids werden folgendermaßen dargestellt: Eine Lsg. von Zinnchlorür (mit ca. 30 g metallischem Zinn) wird mit Salpetersäure unter Erwärmen vollständig oxydiert, nach teilweisem Eindampfen mit W. verdünnt und mit H_2S behandelt. Der ausgewaschene Nd. wird in konz. HCl gelöst und nochmals mit H_2S gefällt. Das ausgewaschene gelbe Sulfid wird mit einem Liter Ammoniak übergossen u. bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen. Nach einigen Tagen ist fast alles gelöst. Die klare Lsg. wird darauf mit W. verdünnt u. mit verd. Schwefelsäure übersättigt. Der entstehende weiße Nd. löst sich, frisch gefällt, in Ammoniumcarbonat fast vollständig auf. Das getrocknete Präparat hat eine grünlich-gelbe Farbe, löst sich leicht in NH_3 , teilweise auch in Natriumdicarbonat. Beim Trocknen an der Luft entsteht eine bernsteingelbe Masse. Je länger das Trocknen fortgesetzt wird, desto mehr nimmt die Löslichkeit des Präparates ab, was wahrscheinlich mit einer fortschreitenden Wasserabspaltung zusammenhängt, wodurch die ursprünglich sehr voluminöse Substanz kompakter wird. Die Analysen ergaben nach der Fällung die Zus. $Sn, S, O, 11\frac{1}{2}, H, O$, nach einmonatlicher Aufbewahrung $11 H, O$, nach dreimonatlicher $10\frac{1}{2}, H, O$, nach sechsmonatlicher $5 H, O$. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 2739—43. 29/10. [August.] Berlin. Univ.-Lab.)

MEYER.

Berthelot, *Sublimation des roten und gelben Quecksilberjodids*. (Ann. Chim. Phys. [7.] 3. 431—32. — C. 94. I. 140.)

ARENDT.

G. Neumann, *Mangantrichlorid und Chlorokupfersäuren*. Nach FISCHER bildet sich bei der Einw. von Salzsäure auf Mangansuperoxyd Mangantrichlorid, während nach PICKERING Mangantrichlorid entsteht. Auf Grund seiner Vers. bestätigt Vf. die letztere Ansicht. Sättigt man reine konz. HCl in einer Kältemischung mit Chlor und Salzsäuregas und trägt unter steter Kühlung Mangansuperoxyd ein, so scheidet sich beim Zusatz von Chlorammoniumlösung eine violettbraune Krystallmasse ab, welche mit chloresättigter HCl gewaschen wurde. Den Analysen nach ist die so

erhaltene Verb. das Ammoniumdoppelchlorid des Mangantrichlorids der Zusammensetzung $(\text{NH}_4)_2\text{MnCl}_6$. Vers., aus dieser Verb. in ähnlicher Weise, wie es FRIEDRICH beim Ammoniumchlorid-Bleitetrachlorid (93. II. 256. 913) gelang, mit konzentrierter Schwefelsäure das freie Mangantrichlorid abzuscheiden, schlugen fehl. Ganz ebenso wie das Ammoniumsalz wurde auch das Kaliumsalz, K_2MnCl_6 , ein schwarzes, leicht zersetzliches Pulver, erhalten.

Wurde in eine in Kältemischung stehende Lsg. von 18 g Kupferchlorid in 45 ccm W. Chlor und Salzsäure eingeleitet, so schieden sich aus der dunkelgrünbraunen Lsg. Krystallnadeln aus, deren glänzend rote Farbe in kurzer Zeit in grün umschlug. Die Verb. hat die Zus. H_2CuCl_4 , während ENGEL die Formel HCuCl_4 , SABATIER die Formel H_2CuCl_4 für dieselbe annimmt. — Läßt man Salzsäuregas auf eine abgekühlte gesättigte Kupferchlorürlsg. in Salzsäure einwirken, so scheidet sich eine perlgraue, in Nadeln krystallisierende Verb. ab, welche sich in W. löst. Die wsa. Lsg. giebt mit Natronlauge einen reingelben Nd., welcher allmählich grün wird. Die Zus. ist HCuCl_4 . Vf. macht darauf aufmerksam, daß die gefundenen Resultate die durch das periodische Gesetz vorgesehene Siebenwertigkeit des Mangans, sowie die Achtwertigkeit des Kupfers bestätigen. (Monatshefte f. Chemie 1894. 489—94. August. [12/6.*] Graz. Chem. Inst. der k. k. Univ.) MEYER.

H. L. Robinson, *Die Gegenwart von Vanadium im technischen Ätznatron*. Wie schon häufig von früheren Beobachtern, wurde auch vom Vf. die Ggw. von Vanadium in manchen technischen Ätznatronsorten konstatiert. Aus 100 g wurden 0,0376 g $\text{V}_2\text{O}_5 = 0,0211$ g Vanadium abgeschieden. (Chem. News 70. 199. 26/10.) BODL.

Organische Chemie.

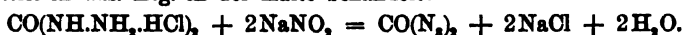
Roland Scholl, *Über Formylchloridoxim, das erste Einwirkungsprodukt von Salzsäure auf Fulminate*. Vor 2 Jahren fand Vf., daß Knallquecksilber, mit konz. HCl behandelt, als erste Einwirkungsprodd. nicht, wie bisher angenommen, Hydroxylamin und Ameisensäure liefert, sondern einen prachtvoll krystallisierenden, sehr zersetzlichen Körper, $\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{HCl}$, vom Vf. als saures Salz der Knallsäure aufgefaßt. NEF (LIEBIG's Ann. 280. 303) stellt nach näherer Prüfung der Verb. für sie die Formel eines Monochlorformoxims (Formylchloridoxim), Cl.HC:NOH , auf, welche Vf. acceptiert. Zur Ergänzung der NEF'schen Arbeit, besonders in analytischen Beziehungen (NEF's Cl -Bestimmungen weichen um 2—3% vom berechneten Wert ab) teilt Vf. folgendes mit: Aus Knallquecksilber läßt sich die Verb. nur durch zeitraubende u. dadurch große Verluste bedingende Methoden rein gewinnen. Besser gelingt dies aus Knall-Na. 1 Teil reines Knall-Hg wird mit 2 Teilen W. überschichtet und in einem starken, verschlossenen Cylinder unter anfänglicher Kühlung mit Eiswasser mit 4%igem Na-Amalgam geschüttelt, bis in einem Tropfen durch Schwefelammon Hg nicht mehr nachweisbar ist. Die so erhaltene Lsg. von Knall-Na mit verd. HCl in zur völligen Zers. nicht hinreichender Menge versetzt, giebt an Ä. nicht Formylchloridoxim, sondern eine andere, nicht näher untersuchte Verb. ab. Anwendung eines Überschusses verd. HCl liefert nur geringe Mengen des Oxims; reichlich wird es erhalten durch Eingießen von 1 Teil der Knall-Na-Lsg. unter Kühlung in 2 Teile konz. HCl (D_{16° 1,183), Abfiltrieren des NaCl an der Saugpumpe und Ausschütteln des Filtrates mit $\frac{1}{4}$ Vol. Ä. unter guter Kühlung. Die Ätherlsg. wird mit CaCl_2 getrocknet und auf großem Uhrglase durch kräftigen, trockenen Luftstrom der Ä. abgeblasen. Die erhaltenen Nadeln werden auf porösem Thon mit niedrigsiedendem PAe. gewaschen und gut verschlossen bei 0° aufbewahrt. Auch so beginnt nach etwa $\frac{1}{4}$ Stunde Zers. unter starker Temperatursteigerung und HCl -

Entwicklung; das zurückbleibende Produkt ist wesentlich Hydroxylamin-HCl. Zur Analyse wurde das Oxim in eine gewogene Menge W. eingetragen u. durch Wiegungen seine Quantität bestimmt. Von dieser dem Gehalte nach nun bekannten Lsg. wurden zur C- u. H-Bestimmung aliquote Teile im Porzellanschiffchen verbrannt und vom Resultat die Wassermenge abgezogen. Zur N-Bestimmung nach DUMAS wurde in bekannter Weise ein Glaskügelchen mit der Lsg. gefüllt. Cl wurde durch direktes Füllen mit AgNO₃ ermittelt (berechnet 44,65%, gefunden 44,40%). Die durch Analyse gefundene Formel Cl.HC:NOH wurde weiter bestätigt durch Rückwandlung der Verb. in Knall-Hg. Quantitativ nahezu wird diese ausgeführt durch Eintragen einer annähernd dem Gewicht nach bekannten Menge des Oxims in eisgekühlte, abgewogene, doppelt normale NaOH-Lsg., entsprechend etwa der doppelten durch die Umsetzung Cl.HC:NOH + 2NaOH = C:NONa + NaCl + 2H₂O geforderten Menge NaOH. Durch Rückwägen der so erhaltenen Lsg. wird die Menge des Oxims genau bestimmt und nun mit dem ihm entsprechenden Gewicht HgCl₂ gelöst in Ä. 10 Min. geschüttelt. Nach Entfernung des Ä. wird der Nd. durch HNO₃ von HgO befreit, bei 100° getrocknet gewogen. Die Identität des Nd. mit Knall-Hg wurde bewiesen durch mikroskopischen Vergleich, durch Analyse und durch Überführung in das Formylchloridoxim.

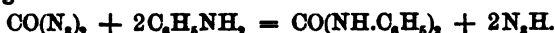
Eigenschaften u. Verhalten des Formylchloridoxims. Sehr flüchtig, scharf und stechend riechend, eingeatmet erregt es Übelkeit, Leibschmerzen u. Blutandrang nach dem Kopf; nicht explosiv, aber äußerst zersetzlich, verbrennt mit pfirsichblütroter Flamme (CN); fast unl. in PAe., swl. in CS₂, ll. in W. und anderen organischen Lösungsmitteln; gel. in Amylbenzozat oder m-Xylol, zers. es sich binnen 5 Min.; gel. in Gärungsamylalkohol, scheidet es schnell Hydroxylamin-HCl ab; in trockenem Ä. hält es sich unter 10° längere Zeit unverändert; die wss. Lsg. riecht bald nach HCN. Mit konz. HCl giebt es bei gewöhnlicher Temperatur quantitativ Hydroxylamin-HCl (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 2816—22. 13/10. Chem. Lab. Polytechnikum. Zürich.)

SCHMITZ-DUMONT.

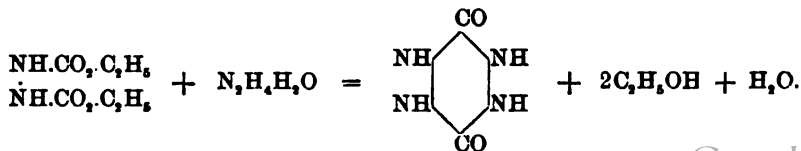
Th. Curtius u. Karl Heidenreich, *Stickstoffkohlenoxyd und Diharnstoff*. Das Carbazid oder Stickstoffkohlenoxyd CON₂, das Analogon des Chlorkohlenoxyds oder Phosgens COCl₂, bildet sich glatt, wenn man salzsaures Carbohydrazid mit 2 Mol. Natriumnitrit in wss. Lsg. in der Kälte behandelt:



Carbazid entsteht als farbloses Öl, welches beim Berühren äußerst heftig explodiert. Aus Ä. krystallisiert es in langen, spießigen Krystallen, welche bei heller Belichtung meistens spontan explodieren, zuweilen aber längere Zeit haltbar sind. Der Körper ist ungeheuer flüchtig und besitzt einen durchdringenden, betäubenden Geruch, welcher an Stickstoffwasserstoff und Chlorkohlenoxyd erinnert. In Ä. u. A. ist er ll. Die Zus. der Verb. ergibt sich aus der Verseifung mit Alkalien u. durch Fällung des entstehenden Stickstoffalkalis mittels Silberlösung; ebenso daraus, daß Carbazid, mit Anilin in alkohol. Lsg. gekocht, glatt in Carbanilid und Stickstoffwasserstoff übergeht:



Biskhydrazicarboxyl (Diharnstoff), Co(NH.NH)₂CO, entsteht durch Erhitzen von Hydrazidcarbonester mit Hydrazinhydrat auf 100° im Rohr:



Monosymmetrische Prismen, F. 270°, in k. W. und A. wl. Diharnstoff verhält sich wie eine starke einbasische S., welche Kohlensäure aus ihren Salzen austreibt.

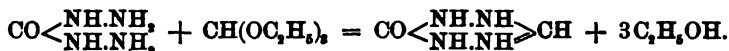
Ammoniumsalz, $C_6H_5N_4O_2 \cdot NH_4 + H_2O$; Bariumsalz, $(C_6H_5N_4O_2)_2Ba + 3H_2O$; Silbersalz, $C_6H_5N_4O_2 \cdot Ag$; Diammoniumsalz, $C_6H_5N_4O_2 \cdot 2NH_4$. Giebt mit Benzaldehyd eine farblose Benzalverbindung, $C_6H_5N_4O_2 \cdot CH(C_6H_5)_2$, Prismen, F. 253°. Diese Benzalverbindung giebt ein Silbersalz, $C_6H_5AgN_4O_2 \cdot CHOC_6H_5$. Bishydrazincarboxyl ist sehr beständig; durch Erhitzen mit konz. Schwefelsäure im Rohr auf 150° wird es in CO_2 und Hydrazinsalz gespalten:



Durch Oxydationsmittel wird die Verb. nicht in die Azoverb. übergeführt.

Methenylcarbohydrazid der wahrscheinlichen Zus. $CO < \begin{smallmatrix} NH.NH \\ NH.NH \end{smallmatrix} > OH$ entsteht aus

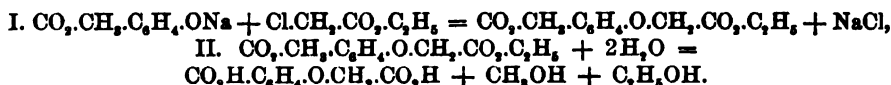
Carbohydrazid und Orthoameisensäureester durch Erhitzen im Rohr auf 100°:



Farbloses Pulver, F. 181°; schwache, einbasische Säure. Silbersalz: $C_6H_5N_4O_2 \cdot Ag$. Methenylcarbohydrazid spaltet sich erst beim Kochen mit konz. HCl , und zwar zunächst in Carbohydrazid und Ameisensäure. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 2684—85. 29/10. [10/8.] Kiel. Chem. Univ.-Lab.) MEYER.

K. Auwers u. K. Haymann, Über das Verhalten der Natriumsalze von Phenolen gegen Mono- und Dichloressigester. 1. *Phenol und Dichloressigester.* 50 g C_6H_5OH (= 2 Mol.) und 12 g Na (= 2 At.), gelöst in A., wurden mit 45 g $CHCl_3 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (= > 1 Mol.) bis zum Eintritt neutraler Rk. auf dem Wasserbade gekocht, nach Abdest. des A. und Lösen des NaCl in W. wird das entstandene Öl abgeschieden u. die wss. Lsg. ausgeäthert; das Öl, im Vakuum fraktioniert, liefert unter 53 mm Druck bei 240° den reinen *Diphenoxylessigsäureester*, $(C_6H_5O)_2CH.CO_2 \cdot C_2H_5$, als ein hellgelbes, dickflüssiges Öl. Derselbe verseift sich leicht durch kurzes Kochen mit 10%iger wss. NaOH-Lsg. Aus dem hierdurch erhaltenen Na-Salz wird die *Diphenoxylessigsäure* durch verd. H_2SO_4 als Öl abgeschieden, welches oft erst nach längerem Stehen krystallinisch wird. Aus heissem Eisessig unter vorsichtigem Wasserezusatz, oder nach vorhergehendem Schmelzen und Trocknen aus Chlf. und Lg. umkrystallisiert, wird sie in seidenglänzenden Nadelchen, F. 91°, erhalten, swl. in k. W. u. Lg. Das Na-Salz ist ll. in W., swl. in NaOH-haltigem W. Ag-, Pb-, Zn-, Cu-Lsg. rufen in Lsgg. des Ammonsalzes Ndd. hervor. Das *Amid*, bei 1—2-tägigem Stehen des Esters mit konz. wss. Ammoniak in fast quantitativer Ausbeute erhalten, giebt, aus verd. A. umkrystallisiert, glänzende Blättchen, F. 108°, swl. in k. W. Lg. u. Xylol, wl. in Bzl., l. in A., Ä., Chlf., Aceton und Eisessig. *Dibromdiphenoxylessigsäure*, feine Nadelchen, F. 151°, unl. in k. W. und Lg., ll. in A., Ä., Chlf., Aceton, Eisessig und h. Bzl., bildet sich bei Zusatz von wss. Br-Lsg. zur heissen Lsg. der Säure in Eisessig. *Nitrirung der Diphenoxylessigs.*: HNO_3 von D. 1,3 greift die Säure wenig an, konz. HNO_3 spaltet das Carboxyl ab und giebt Nitrophenole (vgl. 79. 772). — 2. *α-Naphtol u. Dichloressigester.* 14 g $\alpha\text{-}C_{10}H_7OH$ (= 2 Mol.), 2,3 g Na (= 2 At.) und 9 g des Esters (= 1½ Mol.) wurden in alkohol. Lsg. auf dem Wasserbade bis zum Eintritt neutraler Rk. erwärmt; das erhaltene, analog 1. isolierte zähe Öl zers. sich bei Dest. im Vakuum. Durch anhaltendes Kochen mit Na-Alkoholat wurde der rohe Ester verseift, die durch verd. H_2SO_4 stark verharzt ausgefällte Säure durch Verreiben mit wenig Bzl. von Verunreinigungen befreit und zur völligen Reinigung in das swl. Na-Salz übergeführt. Dasselbe krystallisiert in seidenglänzenden, konzentrisch gruppierten Nadeln. Seine h. Lsg., in W. mit H_2SO_4 zersetzt, gab die

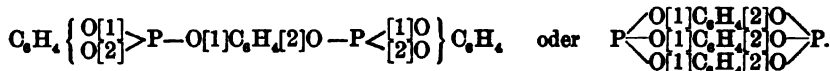
α -Dinaphtoxylessigsäure, $(C_{10}H_7O)_2CH.CO_2H$, aus Eisessig umkrystallisiert, glänzende Prismen, F. 174° , unl. in k. W., Lg., Xylol, wl. in k. Bzl. u. Eisessig, ll. in A., Ä., Chlf., Aceton. — 3. β -Naphthol und Dichloressigester. Genau wie beim α -Naphthol wurde zunächst das Na-Salz der β -Säure dargestellt. Da es leichter in W. l., als das α -Salz, wurde es aus der wss. Lsg. durch Zusatz von NaOH-Lauge und Eisstückchen ausgefällt, mit NaOH-Lauge u. dann mit Eiswasser gewaschen. Die hieraus abgechiedene β -Dinaphtoxylessigsäure ist der α -Säure sehr ähnlich, Prismen, F. 134° . — 4. o-Bromphenol und Monochloressigester. Nach dem vorstehend beschriebenen Verf. wurde der o-Bromphenoxylessigester dargestellt, K_{10} . $160-170^\circ$. Daraus gewonnen o-Bromphenoxylessigsäure, $BrC_6H_4O.CH_2.CO_2H$, aus verd. A. oder Bzl. krystallisiert, perlmutterglänzende Blättchen, F. $142,5-143^\circ$. Die von FRITZSCHE (79. 772) dargestellte Säure, F. $153-154^\circ$, ist vermutlich die p-Säure. Amid, wie das der Diphenoxylessigsäure erhalten, zeigt weiße Blättchen, F. 151° , wl. in W., destilliert bei $250-300^\circ$ unter geringer Zersetzung. Versuche, durch Erhitzen der Säure mit alkoh. KOH im Rohr auf 200° , durch Schmelzen mit KOH bei 240° und durch trockene Dest. des Na-Salzes HBr abzuspalten und eine neue heterocyclische Verb. zu gewinnen, verliefen resultatlos. — 5. oo-Dibrom-p-nitrophenol und Monochloressigester. In der Absicht, durch Einführung der Nitrogruppe und dadurch erhöhte Reaktionsfähigkeit des Br die Abspaltung von HBr zu ermöglichen, wurden vorgenannte Komponenten unter den erwähnten Bedingungen zur Rk. gebracht, verhielten sich jedoch indifferent gegeneinander. Die Vermutung, daß durch die Nitrogruppe die zu erwartende Rk. der beiden Körper verhindert wird, fand Bestätigung durch Veras., o- und p-Nitrophenol mit Dichloressigester umzusetzen. Denn bei Digestion (30 Stunden) der Na-Salze u. des Esters in alkoh. Lsg., auch bei Wasserzusatze bis zur Lsg. der Na-Salze oder Erhitzen im geschlossenen Rohr, sowie bei Zusammenbringen der trockenen Salze u. des Esters mit oder ohne Xylolzusatz bei $130-140^\circ$ blieb jede Rk. aus. — 6. Salicylsäure und p-Oxybenzoësäure mit Monochloressigester. Das Verhalten der Nitrogruppe liefs sich auch für andere negative Gruppen erwarten und wurde für die Carboxylgruppe durch Ausbleiben der Rk. mit Salicylsäure und p-Oxybenzoësäure erwiesen. — 7. Gaultheriaöl und Monochloressigester. Ist der Carboxylwasserstoff durch ein Alkyl ersetzt, so war nach Analogien Aufhebung des hindernden Einflusses der negativen Gruppe anzunehmen. Demgemäfs wurden 23 g Gaultheriaöl, $(HO.C_6H_4.CO_2CH_3)$, (= 1 Mol.), 3,5 g Na (= 1 At.) und 24,5 g Monochloressigester (= $1\frac{1}{4}$ Mol.) in alkoh. Lsg. auf dem Wasserbade erhitzt. Nach 14 Stdn. trat neutrale Rk. ein. Der ätherische Auszug des von A. befreiten, mit W. versetzten Prod. gab ein Öl, das mit wss. NaOH leicht verseift wurde. Aus der verseiften Lsg. fällte H_2SO_4 die Salicyloxylessigsäure, $CO_2H.C_6H_4.O.CH_2.CO_2H$, aus h. W. krystallisiert perlmutterglänzende Blättchen, aus h. Bzl. Nadeln, F. für beide $191,5-192^\circ$, wl. in k. W., Bzl., Xylol, Lg., ll. in h. W., h. Bzl., A., Ä., Aceton, Eisessig. RÖSSING erhielt auf anderem Wege diese Säure mit F. $186-187^\circ$ (85. 593). Verlauf der Rk.:



Ähnlicher Unterschied im Verhalten gegen Chloressigester findet sich zwischen zweiwertigen Phenolen und deren Monoalkyläthern. Resorcin und Dichloressigester reagieren sehr unvollkommen; Guajakol setzt sich indes glatt um. — 8. Guajakoxyllessigsäureäthylester wurde leicht bei Verarbeitung der äquivalenten Mengen Guajakol und Monochloressigester nach vorhergesprochenem Verf. erhalten, wasserhelles Öl, dest. bei 27 mm Druck, von F. $175-179^\circ$. Die daraus gewonnene Guajakoxyllessigsäure, $C_9H_{10}O_4$, bildet, aus h. Bzl. krystallisiert, weiße Nadelchen, F. 121° , unl. in k. W.

und Lg., ll. in h. W., A., Ä., Aceton, weniger in Eisessig u. Bzl. *Amid*, C_6H_7NO , weiß, konzentrisch gruppierte Krystalle, F. 138°, swl. in k. W., k. Bzl. und Lg. — 9. *Thiophenol* und *Dichloressigester* geben nicht die Dithiodiphenyllessigsäure, sondern *Phenyldisulfid*, $C_6H_5.S.C_6H_5.S$. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 2795—2806. 18/10. Univ.-Labor. Heidelberg.) SCHMITZ-DUMONT.

B. Anschütz und W. Posth, *Über zwei cyclische Ester des Brenzkatechins*. Brenzkatechin mit PCl_5 in Bzl.-Lsg. bis zum Aufhören der HCl-Entwicklung erwärmt, liefert den *Phosphorigsäureester des Brenzkatechins*:



Der Phosphorigsäureester, K_f . 202—203°, geht an der Luft in eine feste Verb., F. 100—101° über, welche noch nicht genauer untersucht ist. Mit Thionylchlorid in Bzl.-Lsg. bis zum Aufhören der HCl-Entwicklung erwärmt, liefert das Brenzkatechin den *Schwefligsäureester des Brenzkatechins*, $C_6H_4 < \overset{O}{\underset{O}{\text{C}}} > SO$, D_{18} . 1,409, K_{80} . 210 bis 211°, K_{10} . 98,5—99°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 2751—53. 29/10. [August.] Bonn. Chem. Univ.-Inst.) FROMM.

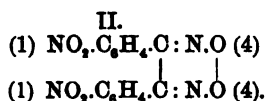
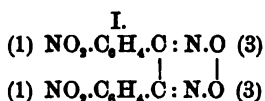
Robert Albert, *Über Phenolphthaleinhydridanilid u. Galleinanalid*. 1. *Phenolphthaleinhydridanilid*, $C_{28}H_{11}O_2N$, derbe, farblose, kurze Prismen, F. 242°, erhalten aus Phenolphthaleinhydrat und Anilin (vgl. 94. I. 273). — 2. *Galleinanalid*, $C_{28}H_{11}O_2N$, farblose Blättchen, F. > 300°, erhalten durch 12-stündiges Kochen von 5 g Gallein mit 10 g Anilin-HCl u. 30 g Anilin. Mit OH_4J im geschlossenen Rohr entsteht leicht der *Dimethyläther*, farblose Nadeln, F. 205°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 2793—94. 15/10. Univ.-Labor. Erlangen.) SCHMITZ-DUMONT.

Alfred Werner, *Über Hydroximsäurechloride und ihre Umwandlungsprodukte*. Die Methode der Überführung des Benzaloxims in Benzhydroximsäurechlorid durch direkte Chlorierung läßt sich auch auf andere aromatische Aldoxime übertragen, was Vf. zunächst an den Oximen der drei Nitrobenzaldehyde nachwies. Man leitet trockenes, salzsäurefreies Chlor in die wasserfreie Chloroformlösung des betreffenden Nitrobenzaloxims, wobei sich zunächst ein weißes, später sich lösendes Produkt abscheidet, und die Lsg. sich grün färbt. Die schließlich erhaltene gelbe, stark HCl-haltige Lsg. wird im Vakuum abgedunstet. Die Umwandlung der so erhaltenen Hydroximsäurechloride in substituierte Benzenylamidoxime geschieht äußerst leicht und quantitativ durch Erwärmen mit einer absoluten alkohol. Lsg. von Ammoniak. NH_4Cl scheidet sich aus, die alkohol. Lsg. wird verdunstet und der Rückstand aus W. umkrystallisiert.

Beim Überschichten der Hydroximsäurechloride mit mäßig konz. Kalilauge und Erhitzen über freier Flamme bilden sich substituierte Benzildioximhyperoxyde.

Verbb.: 1. *Nitrobenzhydroximsäurechloride*: a. *o-Verbindung*, $(NO_2)_3C_6H_4.C'Cl: NOH$ (F. 92—94°, Nadelbüschel aus Chlf.). — b. *m-Verbindung*, $(NO_2)_3C_6H_4.C'Cl: NOH$ (F. 94—95°, große Krystalle, ll. in A., Ä.). — c. *p-Verbindung*, $(NO_2)_3C_6H_4.C'Cl: NOH$ (F. 115—117°, krystallinisches Pulver, ll. in k. Ä., Chlf., A.). — 2. *Nitrobenzenylamidoxime*, a. *o-Verbindung*, $(NO_2)_3C_6H_4.C'(NH_2): NOH + H_2O$ (F. 141 bis 142°; bei 80° entweicht das Krystallwasser; hellgelbe Nadeln aus W.). — b. *m-Verbindung*, $(NO_2)_3C_6H_4.C'(NH_2): NOH$. — c. *p-Verbindung*, $(NO_2)_3C_6H_4.C'(NH_2): NOH$ (F. 165—167°, gelbe Nadeln, ll. in w. W.; wl. in k. W.).

3. *Dinitrobenzildioximhyperoxyde*: a. *m-Verbindung* (I.), $C_{14}H_8N_4O_6$ (F. 183 bis 185°, weiße Nadeln aus Eg.). — b. *p-Verbindung* (II.), $C_{14}H_8N_4O_6$ (F. 197—198°, fast farblose Nadeln aus w. Eg.).

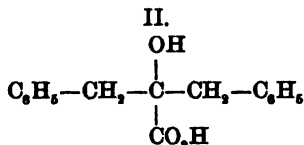
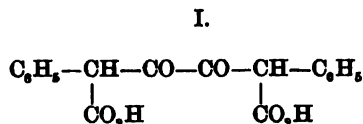


4. *Nitrobenzoylpiperidoxime* (aus den betreffenden Nitrobenzhydroximsäurechloriden und Piperidin in absol. äther. Lsg. gewonnen): a. *o-Verbindung*, $(\text{NO}_2)^2\text{.C}_6\text{H}_4\text{.C}(\text{NC}_5\text{H}_9\text{O})\text{:NOH}$ (F. 132—133°, gelbrote Nadeln aus wss. A.). — b. *m-Verb.* $(\text{NO}_2)^2\text{.C}_6\text{H}_4\text{.C}(\text{NC}_5\text{H}_9\text{O})\text{:NOH}$ (F. 159—160°, schwach schwefelgelbe Nadeln aus A.). — c. *p-Verbindung*, $(\text{NO}_2)^4\text{.C}_6\text{H}_4\text{.C}(\text{NC}_5\text{H}_9\text{O})\text{:NOH}$ (F. 166—167°, gelbe Nadeln aus h. A.). (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 2846—50. 29/10. [18/10.] Zürich. Chem. Univ.-Laboratorium.) WACHTER.

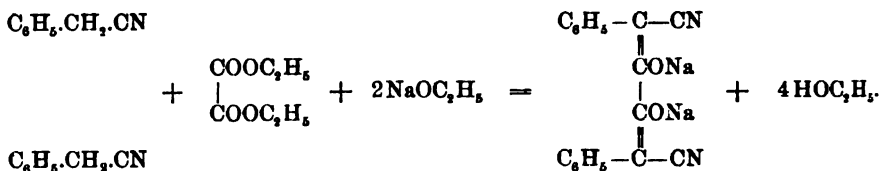
8. *Gabriel, Zur Darstellung des Phenylnitromethans.* Die Darst. des Phenylnitromethans gelingt M. KAHAN ohne weiteres nach den Angaben (Ber. Dtsch. chem. Ges. 18. 1251) des Vfs. Demnach liegt es nicht an der Unzulänglichkeit dieser Vorschrift, wenn es den mit der Darstellung des Phenylnitromethans beauftragten Fabriken nicht gelingt, dieses Produkt zu erhalten. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 2738. 29/10. [8/10.]) FROMM.

O. Stein, *Über das p-Diamidodiphenylmethansulfon*, $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{SO}_2$, weisse, glänzende Blättchen, F. 217°. Zur Darst. werden 5 g p-Diamidodiphenylmethan unter mässiger Abkühlung eingetragen in 50 g 20%iger rauchender H_2SO_4 . Nach 2—3-stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade wird die erkaltete Lsg. auf Eis gegossen und mit NaOH neutralisiert. Der hierbei entstehende braune Nd. wird in verd. HCl gelöst, durch konz. HCl das salzsaure Salz (weisse Nadelchen) gefällt, dieses in W. gelöst und in heissem, verd. Ammoniak eingegossen, wodurch das Sulfon krystallisiert abgeschieden wird. Dasselbe giebt mit N_2O_5 intensive Blaufärbung von gleicher Empfindlichkeit wie die m-Phenylendiaminreaktion auf N_2O_5 . Da diese Rk. mit Diazoverbb. nicht eintritt, so ist das Sulfon vielleicht ein geeigneter Indikator beim Titrieren von aromatischen Aminen mit NaNO_2 . (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 2806 bis 2807. 18/10. Organ. Labor. Techn. Hochsch. Berlin.) SCHMITZ-DUMONT.

J. Volhard, *Synthese und Konstitution der Vulpinsäure.* Die Vulpinsäure, welche der Fuchsflechte Lichen vulpinus L. ihre gelbliche Farbe u. giftige Wirkung erteilt, wurde in letzter Zeit von Professor ZOPF auch in mehreren Krustenflechten (Cyphellum chrysocephalum, Calycium chlorinum, Calycium Stenhamari) gefunden. Sie hat nach MÖLLER und STRECKER die Zus. $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_8$ und ist nach SPIEGEL der saure Methylester der Pulvinsäure, einer zweibasischen Säure. Alkalien verwandeln die Pulvinsäure, $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_8$, nach SPIEGEL zunächst in die Ketonsäure (I.) (Oxalylbisphenyllessigsäure oder symmetrische Diphenylketipinsäure) und hierauf in die Dibenzylglykolsäure (II.):

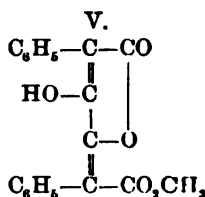
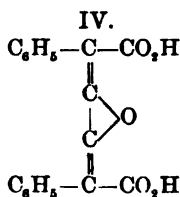
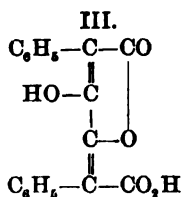


Da sich nach W. WISLIZENUS (88. 1113) Oxalsäureäthylester bei Einw. von Natrium oder Natriumäthylat mit einem Mol. Phenyllessigester unter Abscheidung von A. zu Phenyloxallessigester verbindet, so müßte bei Rk. eines zweiten Moleküles Phenyllessigester der Diäthylester der Diphenylketipinsäure entstehen. Diese Rk. trat jedoch nicht ein, dagegen vereinigen sich Oxaläther und Benzylcyanür bei Gegenwart von Natriumäthylat unter Abscheidung von Alkohol zu dem Natriumsalz eines Oxalylbisbenzylcyanürs:



Aus der wss. Lsg. des letzteren wird mittels Säuren das *Dinitril der Diphenylketipinsäure* (*Oxalylbisbenzoylanür*), $\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_2$ (F. 270° unter Zers.; färbt sich von 250° an dunkler, hochgelber, flockiger Nd.; olivengrün glänzende Schüppchen aus Amylalkohol; gelbbraunes, glänzendes Pulver aus Eg.-Nitrobenzol), ausgeschieden. Durch Erhitzen mit Salzsäure oder Schwefelsäure wird dieses zu *Pulvinsäuredilakton*, $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{O}_4$ (F. 220—221° in Übereinstimmung mit SPIEGEL; glänzende, durchsichtige, gelbe Nadeln aus Eg.), verseift, das dann mittels einer Lsg. von Kali in Methylalkohol, Verdünnen mit Wasser und Zusatz von Säuren die *Vulpinsäure*, $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_4$ (F. 146—148°; nach SPIEGEL F. 148°; gelbe, glänzende Blättchen und Nadeln aus A.; u. Mk. anscheinend quadratische Tafeln), liefert. Neben dem Dilakton, $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{O}_4$, wurden als Verseifungsprodukte des Dinitrils, $\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_2$, noch *Pulvinsäurehydrat* u. das *Dibenzoxalylmonocarbonsäurelakton*, $\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{O}_5$ (F. 231—233°, schwach gelbe, kugelig vereinigte Nadeln aus Eg.), erhalten.

Die Pulvinsäure ist entweder eine Hydroxylaktoncarbonsäure (III.) oder eine ungesättigte Glyciddicarbonsäure (IV.).



SPIEGEL giebt der Formel III. den Vorzug, während Vf. bei seinen Verss. von der Formel IV. ausging.

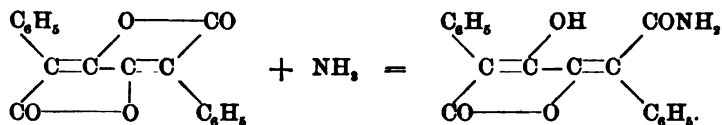
Für die Formel III. spricht folgendes: 1. Pulvinsäure und Vulpinsäure zeigen keine der für Glycidsäuren charakteristischen Rkk. — 2. Pulvinsäuredilakton giebt mit Kali und Methylalkohol methylpulvinsaures oder vulpinsaures Salz, mit Kali u. Äthylalkohol Äthylpulvinsäure. Die Silbersalze der letzteren liefern mit Äthyljodür, resp. Methyljodür methylpulvinsaures Äthyl- und Äthylpulvinsaures Methyl, welche nicht identisch sind. — 3. Die Dialkylester der Pulvinsäure bilden mit Piperidin u. etwas W. leicht zersetzbare Salze, aus welchen mittels Säuren oder Erhitzen die Ester unverändert wieder ausgeschieden werden. — 4. Das Vorhandensein der Diketo-propenylgruppe $-\text{CO}-\text{CH}=\text{CO}-$, umgelagert in $-\text{CO}-\text{C}(\text{OH})=\text{C}-$, erklärt, wie bei den Oxymethylenverbb. etc., den Säurecharakter der Vulpinsäure (V.).

Gegen die SPIEGEL'sche Anschauung ist u. a. anzuführen: 1. Der Mangel an Additionsreaktionen ist nicht schwerwiegend, da diese nicht selten ausbleiben. — 2. Die Isomerie der Ester und der Piperidinverbb. kann räumlich sein. — 3. Das Verhalten von Vulpinsäure, Pulvinsäure und Pulvinsäuredilakton gegen Ammoniak u. Alkalien. Im allgemeinen entspricht das Gesamtverhalten der Pulvinsäure mehr der SPIEGEL'schen Formel.

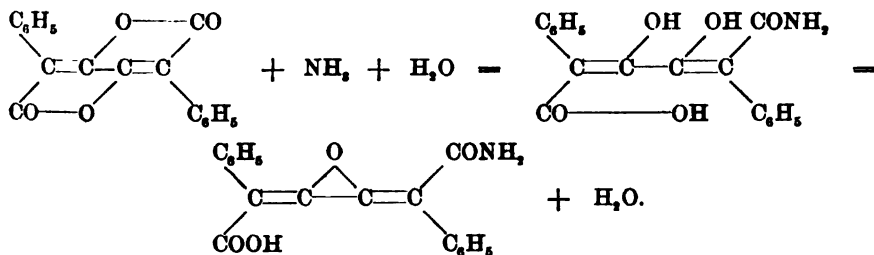
Derivate der *Vulpinsäure*: 1. *Piperidinverbindung*, $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_6\text{N}$ (F. 139—142°, gelbe Nadeln aus h. A. mittels Ä.). — 2. *Acetylverbindung* (F. 153—155°, farblose, glänzende Nadeln aus A.). — 3. *Äthylverbindung* (F. 125—127°, durchsichtige, kanariengelbe, mikroskopische Blättchen und Prismen).

Derivate der *Pulvinsäure* (F. 215—216° unter Gasentwicklung; nach SPIEGEL F. 214—215°, orangegelb; mit A. glänzende, rhombische, gelbrote, durchsichtige Prismen mit Krystallalkohol gebend): 1. *Bariumsalz*, $C_{18}H_{10}O_6Ba + 4H_2O$, hochgelbe Nadeln aus W. — 2. *Calciumsalz*, $C_{18}H_{10}O_6Ca + H_2O$, gelbe Nadeln aus W. — 3. *Silbersalz*, $C_{18}H_{10}O_6Ag_2 + H_2O$ (SPIEGEL). (LIEBIG's Ann. 282. 1—21. 10/10. Halle a. S. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

Rud. Schenck, II. Über *Pulvinaminsäuren* und *Pulvinsäureester*. Dilakton giebt mit Ammoniak oder Aminen Aminsäuren, indem unter der Annahme, daß die Pulvinsäure eine Laktonecarbonsäure ist, einfach Addition von 1 Mol. Base erfolgt:



Fälist man die Pulvinsäure als eine Dicarbonsäure auf, so würden die Aminsäuren unter Mitwirkung von 1 Mol. H_2O nach folgender Reaktion entstehen:



Erstere Rk. ist einfacher und auch wahrscheinlicher. Daß in diesen Aminsäuren das Amid mit dem Carbonyl verbunden ist, ergibt sich aus dem leichten Zerfall in Säure und Aminbase oder Ammoniak. Ihre Amidnatur zeigt sich darin, daß sekundäre Basen mit dem Dilakton Verbb. geben, welche der Aminsäure in Zus. und Verhalten analog sind.

1. *Pulvinaminsäure* (gelbe, monokline Täfelchen aus Eg.; F. 226°; sintert bei 220—221°; spaltet bei 150° NH_3 ab, einbasisch; sl. in Aceton; unl. in W.), schon von SPIEGEL beschrieben, durch Kochen des mit A. befeuchteten Dilaktons mit konz. wss. Ammoniak erhalten, giebt folgende Salze: a. *Ammoniumsalz*, $C_{18}H_{11}O_4N.NH_4$, F. 218°, Nadeln, wl. in k. W.; ll. in h. W., A. — b. *Kaliumsalz*, $C_{18}H_{11}O_4N.K + 5H_2O$, Nadelrosetten aus W. — c. *Zinksalz*, $(C_{18}H_{11}O_4N)_2Zn$, gelber, flockiger Nd. — d. *Silbersalz*, $C_{18}H_{11}O_4N.Ag + H_2O$, gelber, unl. Nd. — 2. *Pulvinmethylaminsäure*, $C_{18}H_{11}O_4N$ (F. 237°, quadratische Blättchen aus A.-Bzl.), erhalten durch Kochen von Dilakton mit Methylaminlg. (10%ig) und etwas A. und Fällen aus dem gebildeten *Methylaminsalze*, $C_{18}H_{11}O_4N + H_2O$ (F. 214°, fast farb. Prismen aus W.), mittels Essigsäure. — *Bariumsalz* (fein krystallinischer gelber Nd.). — 3. *Pulvinanilinsäure*, $C_{24}H_{11}O_4N$ (F. 187—188°, derbe Krystalle, l. in Bzl., Eg. etc.), erhalten durch Reiben eines Mol. Anhydrid (Dilakton) mit zwei Mol. Anilin in einer Reibschale. — Salze derselben: a. *Ammoniumsalz*, $C_{24}H_{10}O_4N_2$ (F. 153°, gelbe Prismen). — b. *Kaliumsalz*, $C_{24}H_{10}O_4N.K + 2H_2O$, gelbe Krystalldrusen aus W. — c. *Zinksalz*, $(C_{24}H_{10}O_4N)_2Zn$ flockiger, dann krystallin. Nd. aus dem Ammoniumsalz. — 4. *Pulvin- α -naphthylaminsäure*, $C_{28}H_{19}O_4N$ (F. 211—212°, flimmernde, rotgelbe Blättchen; l. in Chlf., Bzl., Eg.; wl. in A.), erhalten durch Erhitzen von 1 Mol. Pulvinsäureanhydrid mit 1 Mol. α -Naphthylamin in alkoh. Lag., giebt in W. unl. Salze, so das *Ammoniumsalz*, $C_{28}H_{17}O_4N_2$ (F. 208°, gelbe Nadeln aus A.), das *Bariumsalz*, $(C_{28}H_{17}O_4N)_2Ba$ (gelbe Nadelchen aus

viel A.). — 5. *Pulvin-β-naphtylaminsäure*, $C_{20}H_{15}O_4N$ (F. 192°, rotgelbe Krystallen, mittels β-Naphtylamin in Toluollsg., giebt als Salze: a. *Ammoniumsalz*, $C_{20}H_{15}O_4N_2$ (F. 182°, sintert bei 177°, Prismen aus A.). — b. *Bariumsalz*, $(C_{20}H_{15}O_4N)_2Ba$ (gelber, flockiger Nd.; Warzen aus A.). — *Pulvindimethylaminsäure*, $C_{20}H_{17}O_4N$ (F. 211°, Prismen aus Eg.; wl. in A.), erhalten durch Kochen des mit A. befeuchteten Dilaktons mit Dimethylaminüberschuß u. Fällen der freien Säure (hellgelbe Flocken) aus dem *Dimethylaminsalz*, $C_{20}H_{19}O_4N_2 + H_2O$ (rhomb. Blättchen, F. 210°), mit Essigsäure. — 7. *Pulvinpiperidinsäure* (leicht zersetzlich), erhalten als *Piperidinsalz*, $C_{20}H_{23}O_4N_2$ (F. 199—220°, hellgelb, durch Reiben von Dilakton (mit A. angefeuchtet) mit Piperidin, giebt das *Kaliumsalz*, $C_{20}H_{21}O_4NK + 2H_2O$ (gelbe Nadeln aus wenig W.), u. das *Calciumsalz*, $(C_{20}H_{21}O_4N)_2Ca$ (hellgelb; unl. in A., W.). — 8. *Pulvinhydroxamsäure*, $C_{18}H_{15}O_4N$ (F. 194° unter CO_2 -Entw.; flimmernde, quadratische Blättchen aus A.; zweibasisch; ll. in A.; l. in Bal., Chlf., Ä.; unl. in W., PAe.), erhalten durch Kochen von 1 Mol. Dilakton, 1 Mol. Hydroxylaminchlorhydrat u. 1 Mol. Natriumacetat (trocken) in Eg., giebt das *Anilinsalz*, $C_{24}H_{20}O_4N$ (F. 163—164°, schillernde, rechteckige Blättchen). — 9. *Pulvinphenylhydrazinsäure*, $C_{24}H_{18}O_4N_2$ (F. 201—202°, gelbe Prismen aus Eg.), erhalten mittels Phenylhydrazin, giebt das *Phenylhydrazinsalz*, $C_{30}H_{26}O_4N_4$ (hellgelbe Nadeln, ll. in A., hierbei teilweise zersetzt), das *Ammoniumsalz*, $C_{24}H_{21}O_4N_2$ (F. 187—188°, hellgelbe Nadeln, ll. in A., unl. in W.), u. das *Kalksalz*, $(C_{24}H_{21}O_4N)_2Ca$ (Prismen aus A.; unl. in W.). — *Isomere Ester der Pulvinsäure*. Die Pulvinsäure bildet neutrale Ester u. Estersäuren. Die ersteren bilden mit Piperidin Salze von der Zus.: 1 Mol. Ester + 1 Mol. W. + 1 Mol. Piperidin.

Die Estersäuren entstehen nach SPIEGEL aus dem Dilakton mittels alkoh. Kali oder Natriumalkoholaten. 1. *Dimethylester (pulvinsäures Methyl)* (F. 141°; nach SPIEGEL F. 138—139°; Nadeln), giebt die *Piperidinverb.*, $C_{30}H_{26}N_2O_4$ (F. 147—148°). — 2. *Pulvinsäureäthylester (methylpulvinsäures Äthyl)*, $C_{31}H_{28}O_4$ (F. 138—139°, rhomb. Blättchen aus A.), *Piperidinverb.*, $C_{31}H_{28}N_2O_4$ (F. 152—153°, farblose Prismen aus Methylalkohol). — 3. *Äthylpulvinsäuremethylester*, $C_{31}H_{28}O_4$ (F. 150—151°, Nadeln aus A.; Prismen aus Eg.); *Piperidinverb.* (F. 151°). — 4. *Pulvinsäurepropylester (methylpulvinsäures n-Propyl)*, $C_{32}H_{30}O_4$ (F. 95—96°, Blättchen); *Piperidinverb.* (F. 149°, Prismen). — 5. *n-Propylpulvinsäuremethylester*, $C_{32}H_{30}O_4$ (F. 121—122°, Nadeln), giebt die *Piperidinverb.* (F. 126°), erhalten aus *Propylpulvinsäure* (F. 134°).

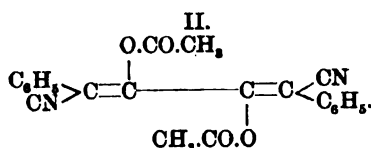
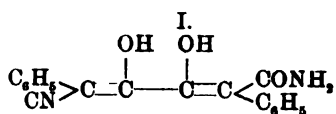
Der neutrale Pulvinsäureester wird mittels konz. alkoh. Ammoniak in ein gelbes *Amid*, $C_{16}H_{13}O_4N_2$ (F. 247,5°, gelbe Blättchen aus Eg., goldbronzeförmlich), u. *Phenyl-essigsäure*, $C_8H_7O_2$ (F. 76°, weisse Blätter), gespalten:



Beim Kochen mit verdünnter Salzsäure liefert das gelbe Amid Cyanphenylbrenztraubensäure (F. 216°). (LIEBIG's Ann. 282. 21—44. 10/10. Halle a. S. Chem. Univ.-Lab.)

WACHTER.

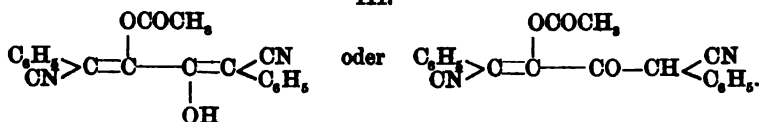
J. Volhard und F. Henke, *Über die Derivate des Diphenylketipinsäuredinitrils oder Oxalylbisbenzoylanils*. a. *Verseifung des Dinitrils*. Bei der Verseifung wird zuerst das eine Cyan in Carbonylamid verwandelt, dann entsteht eine Amidocarbonsäure oder ein Amidolakton, zuletzt Pulvinsäure und ihr Dilakton. Verseifungsprodukte: 1. *Diphenylketipinsäureamidnitril* (I.), $C_{18}H_{11}N_3O_4 + C_2H_5O$ (F. 199—200° unter Gasentwicklung; hellgelbe Nadeln aus 96%ig. A.) und *Diphenylketipinsäureamidnitrilsulfosäure*, $C_{18}H_{11}O_5N_3SO_3H$ (färbt sich gegen 270° dunkel, fast farblos, mikr. Nadeln, sonst leuchtend gelbe Masse, wl. in A., Eg.), erhalten durch Erwärmen des Dinitrils mit konz. H_2SO_4 . — 2. *Pulvinaminsäure* (F. 225—227°; nach SPIEGEL F. 220°, am besten erhalten durch Kochen des Amidnitrils (I.) mit Salzsäure, giebt das *Methylester*, $C_{18}H_{13}O_4N$ (F. 216—217°, fast farblose Krystalle aus Methylalkohol), wurde in Pulvinsäure oder deren Dilakton übergeführt.



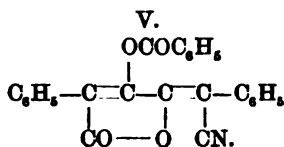
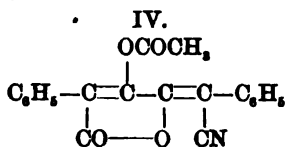
b. *Salze des Dinitrils*. 1. *Kaliumsalz*, $\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_2\text{K}_2 + 2\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$, farblose, rhombische Blättchen aus A. — 2. *Natriumsalz*, krystallinische Krusten. — 3. *HCl-Verbindung*, mikr., sehr lichtgelbe Täfelchen; sehr unbeständig.

c. *Acetate des Dinitrils*. 1. *Diphenylketipinsäuredinitrildiacetat* (II.), $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_4$ (F. 177—179°, graugrüne Nadeln, unl. in W., Sodalg.), erhalten neben Monacetat mittels reinen Essigsäureanhydrids, giebt mit Methyl-, Äthyl- u. Amylalkohol Verbb., z. B. $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2(\text{COCH}_3)_2 + \text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ (F. 191—191,5° unter Gasentwicklung, fast farblose Nadeln, resp. Prismen). — 2. *Monacetat* (III.), $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_5$ (F. 208—209,5°; sintert von 200° an; gelbrote, glänzende Nadeln, l. in k. Sodalg.; unl. in W.), erhalten neben Diacetat mittels viel Hydrat haltigen Essigsäureanhydrids, ferner neben dem Monacetat des Laktons des halbverseiften Dinitrils (IV.), $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{N}$ (F. 141—142°, kanariengelbe Nadeln aus sd. A.), mittels Acetylchlorid. Derivate des Monacetats: α . *Natriumsalz*, $\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}_2\text{Na} + 3\text{H}_2\text{O}$, scharlachrote Nadeln. — β . *Methylester*, $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_2$ (F. 229—231°, glänzende, gelbe Nadeln aus Eg.). — γ . *Silbersalz*, $\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}_2\text{Ag}$, roter Nd.

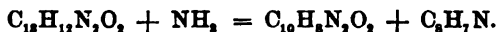
III.



Mit *Benzoylchlorid* gekocht, liefert das Dinitril ein in Soda l. *Benzoat* (F. 220 bis 224°, dunkelorange Körner aus A.) und eine in Soda unl., obiger Verb. (IV.) analoge, *Benzoylverbindung* (V.), $\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}$ (F. 168—168,5°, schwach gelbe Nadeln aus sd. A.).



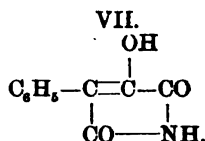
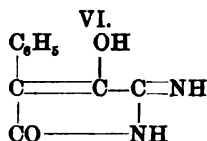
Durch Einw. von PCl_5 auf das Dinitril resultiert die Chlorb. $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{NO}_2\text{Cl}$ (F. 161—162°, graugrüne Nadeln aus Eg., neutral; unl. in Na_2CO_3 ; l. in Alkalilösung). d. Einw. von Ammoniak auf das Dinitril. Konz. wss. Ammoniak spaltet das Dinitril in 2 Mol. Benzylcyanür und Oxalsäure. Konz. alkoh. Ammoniak bewirkt schon in der Kälte Spaltung in Benzylcyanür u. Oxamid. Anilin zerlegt das Dinitril beim Kochen in Benzylcyanür u. Oxanilid. Verd. alkoh. Ammoniak spaltet das Dinitril bei 100° weniger glatt zu $\frac{1}{6}$ — $\frac{1}{6}$ in Oxamid und Benzylcyanür, zum größeren Teil in Benzylcyanür und *Isocyanphenylbrenztraubensäureamid* (VI.), $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2$ (F. über 280°, prachtvoll rote Nadeln, swl. in W., A.; l. in Na_2CO_3 -Lsg., Alkalilsg.):



Dieses rote Amid wird schon durch verdünnte Salzsäure leicht in eine gelbe Säure, das *Phenylhydroxymaleiminid* (VII.), $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NO}_2$ (F. 216—218°, glänzende, gelbe Schuppen, wl. in W., ll. in A.; alkoh. Lsg. mit FeCl_3 moosgrün) übergeführt:



Diese gelbe Säure wird auch durch Verseifung des Cyanphenylbrenztraubensäureesters (92. II. 651 E. ERLÉNMEYER jun.) mittels HCl erhalten, bildet mit Basen gr. krystallisierende neutrale, meist prachtvoll scharlachrote Salze.



Salze des *Isocyanphenylbrenztraubensäureamids*: 1. *Bariumsalz*, $(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_2\text{N})_2\text{Ba} + \text{H}_2\text{O}$, roter, krystallinischer Nd. — 2. *Natriumsalz*, roter, krystallinischer Nd. — Derivate des *Phenylhydroxymaleinimids*: 1. *Natriumsalz*, $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NO}_2\text{Na} + 3\text{H}_2\text{O}$, rote, durchsichtige Prismen aus h. W. — 2. *Kaliumsalz*, hellrote, spitze Nadeln. — 3. *Calciumsalz*, $(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NO}_2)_2\text{Ca} + 6\text{H}_2\text{O}$, purpurrote Prismen. — 4. *Bariumsalz*, $(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NO}_2)_2\text{Ba} + \text{H}_2\text{O}$, dunkelpurpurrote Nadelwarzen. — 5. *Äthylester*, $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$ (F. 128—130°, lichtgelbe, glänzende Nadeln mit grünlichem Schiller aus 50%ig. A. — 6. *Phenylacetoxymaleinimid*, $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ (F. 134—135°, weisse Nadeln aus 50%ig. A.). — 7. *Phenyläthoxymaleinsäurebenzoylimid*, $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N}$ (F. 105—106°, sintert bei 104°, schwach gelbliche Nadeln mit schwach grünlichem Schiller aus der gelben Ester (5.) mittels Benzoylchlorid. — 8. *Phenylamidomaleinimid*, $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_2$ (F. 248—249°, goldgelbe, glänzende Tafeln aus Eg.), aus dem gelben Ester (5.) mittel Ammoniak. — 9. *Phenyläthoxymaleinsäure*, $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_4$ (F. 97—98°, durchsichtige Prismen aus A.), aus dem Äther (5.) mittels Na_2CO_3 , ist das Anhydrid einer zweibasischen Säure, $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_4$, giebt folgende Salze: *Natriumsalz*, $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_4\text{Na}_2$, meist krystallin. *Ammoniumsalz*, $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_4(\text{NH}_4)_2$ (F. 144—146°, farblose, rhombische Tafeln). — *Phenylbernsteinsäure*, $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_4$, F. 160—161°; nach SPIEGEL F. 167°; weisse, krystallin. aus dem Anhydrid mittels rauch. HJ bei 165° (Rohr). (LIEBIG's Ann. 282. 45—10/10. Halle a/S. Chem. Univ.-Lab.)

WACHTER

C. Zengelis, *Über Tetrahydronaphtalsäure*. Durch Reduktion der Dihydronaphtalsäure mit rotem Phosphor und HJ erhält Vf. *Tetrahydronaphtalsäure*, w. z. W., ll. in Ä., A. und Eg., welche sich bei 185° zu ihrem Anhydrid zers., ohne zu schmelzen. Die Tetrahydrosäure reduziert Permanganatlsg. erst beim Kochen, die Dihydrosäure in der Kälte, von NH_3 wird sie nicht in ein Imid verwandelt. Ihre Alkali- und Ammoniumsalze sind ll. in Wasser, das Bariumsalz, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}(\text{COO})_2\text{Ba}$, fällt aus wss. Lsg. des Ammoniumsalzes durch Chlorbarium. Durch Einw. von A. und HCl bei niedriger Temperatur wird die Tetrahydrosäure in ihren sauren Ester $\text{C}_{10}\text{H}_{10} < \begin{smallmatrix} \text{COOH} \\ \text{COOC}_6\text{H}_5 \end{smallmatrix}$, F. 48°, bei höherer Temperatur in ihr Anhydrid verwandelt. Auch durch Einwirkung von H_2SO_4 in der Wärme oder von HNO_3 , endlich durch Erhitzen der Tetrahydrosäure auf 190—195° verliert dieselbe ein Mol. W. und geht in das *Anhydrid der Tetrahydronaphtalsäure*, F. 119,5°, welches sich bei 280° unter Braunfärbung zers., über. Das Anhydrid l. sich in Alkalien und deren Carbonaten aus diesen Lsgg. wird durch Mineralsäuren Tetrahydronaphtalsäure gefällt. Chloracetyl verwandelt die Tetrahydronaphtalsäure gleichfalls in ihr Anhydrid, doch sehr gleichzeitig Naphtalsäureanhydrid zu entstehen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 25—bis 2695. 29/10. [4/10.] Genf. Univ.-Lab.)

FROMM

Th. Methner, *Über die Einwirkung von Formaldehyd auf Chinaldin*. 1. Chinaldin mit 9 g 40%ig. Formaldehydlsg. und 5 g W. im Rohr 8 Stdn. im Wasserbade erhitzt, liefern *Chinaldinalkin*, $\text{C}_9\text{H}_9\text{N} \cdot \text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$, fast unl. in W., trockener Ä., Bzl. und verd. A., l. in h. W., feuchtem Ä., h. Bzl., absol. A. u. Methylalkohol. F. 94—95°. Die Halogenwasserstoffsalze des Alkins bilden dicke Sirupe, das Quecksilber-

silberdoppelsalz schm. bei 135—136°, das Golddoppelsalz bei 134—135°, das Platindoppelsalz bei 208—209°, das Pikrat bildet schwefelgelbe Nadeln. Durch HCl in Eg.-Lsg. bei 150—160° wird aus dem Alkin Wasser abgespalten unter Bildung von *Vinylchinolin*, $C_8H_5N.CH_2:CH_2$, welches in freiem Zustande nicht isoliert wurde. Das salzsaure Salz des Vinylchinolins bildet eine zerfieliche, strahlig-krystallinische Masse, das Quecksilberdoppelsalz desselben schm. bei 151—152°, das Golddoppelsalz bei 152—153°, das Platindoppelsalz färbt sich bei 182° braun bis schwarz, ohne zu schm. — Bei der Reduktion des Alkins mit Natrium und A. wurden außer einer Base, die dem Ausgangsprod. sehr ähnlich war, keine weiteren Produkte erhalten; bei der Reduktion mit Zinn u. HCl wurde Tetrahydrochinaldin neben unverändertem Alkin isoliert. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 2689—93. 29/10. [1/10.] Breslau. Chem. Univ.-Inst.) FROMM.

C. Goldschmidt, *Isochinolinsynthese*. Verbeasserte Darstellung (S. 381). Durch Mischen des Zimmtaldoxims und P_2O_5 mit der dreifachen Menge trockener Infusorienerde und Erhitzen auf dem Wasserbade wird die Ausbeute auf 10% gesteigert. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 2795. 18/10. Phys. Verein. Frankfurt a. M.) SCHMITZ-DUMONT.

Helen Abbott Michael, *Zur Konstitution des Phloretins*. HUGO SCHIFF hat durch Acetylierung die Ggw. von zwei Hydroxylgruppen im *Phloretin* bestimmt u. dasselbe infolge dessen als einen Äther der Phloretinsäure und des Phloroglucins aufgefaßt. Dieser Auffassung widersprechen die rein phenolartigen Eigenschaften des Phloretins. Vf. wiederholt daher diese Acetylierung bei Ggw. von Chlorzink oder wasserfreiem Natriumacetat oder Zinntetrachlorid und erhält dabei ein Prod., F. 93,5—94,5°, welches zufolge seiner Analyse u. der Acetylbestimmung nach HERZIG ein *Triacetylphloretin* darstellt und durch Verseifung in Phloretin zurückverwandelt wird. Auch durch die Acetylierung ohne Kondensationsmittel nach SCHIFF entsteht das gleiche Produkt. Demnach enthält das Phloretin drei und nicht zwei Hydroxyle. Durch längere Einw. des Acetylierungsgemisches auf Phloretin oder auf dessen Triacetylprod. entsteht eine Verb., F. 166—167°, von noch nicht näher bestimmter Konstitution. Nach diesen Ergebnissen faßt Vf. das Phloretin als den *Phloroglucin-ester der Phloretinsäure* auf und schreibt demselben die Formel:



zu. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 2686—89. 29/10. [1/10.])

FROMM.

Aug. Schneegans und J. E. Gerock, *Über Gaultherin, ein neues Glykosid aus Betula lenta, L.* Die Rinde von *Betula lenta* enthält, wie schon PROCTER (1844) erkannt hat, kein freies Gaultheriaöl, sondern ein Glykosid, aus welchem sich leicht Gaultheriaöl abspaltet. Als das Glykosid durch 94%igen A. ausgezogen werden sollte, zeigte sich, daß die Auszüge immer den Geruch des Wintergrünöls besaßen woraus folgt, daß ein in der Rinde enthaltenes Ferment selbst in alkoh. Lsg. das Glykosid zersetzt. Um das Ferment unwirksam zu machen, wurde der zur Extraktion verwandte Alkohol mit 15% Bleiacetat versetzt, u. es wurde hiermit eine grüne Tinktur erhalten, welche nicht mehr nach Gaultheriaöl riecht. Nach dem Entfernen des Bleies durch H_2S wurde der A. abdestilliert, der hinterbleibende braune Sirup wurde in etwas absol. A. aufgenommen, wobei die braun gefärbte Substanz zurückblieb, und die helle Lsg. wurde mit dem mehrfachen Volum Ä. vernetzt. Es entsteht eine reichliche Fällung einer gelblichen, klebrigen M., die aus A. umkrystallisiert, sternförmige Gruppen von kurzen prismatischen Krystallen giebt. Die krystallisierte, als *Gaultherin* bezeichnete Substanz ist in A. im amorphen Zustande ll., im krystallisierten wl., in A. und in Eg. sl., in Ä., Chlf., Aceton u. Bzl. unl. Ein

eigentliches Schmelzen konnte nicht beobachtet werden, vielmehr tritt bei 100° der Geruch des Wintergrünöls, bei 120° Bräunung, bei höherer Temperatur Zers. ein. Eisenoxydsalze verändern die *Lsg.* weder in der Kälte, noch in der Wärme. Fehling'sche *Lsg.* wird nicht in der Kälte, wohl aber beim Kochen reduziert. Mineralsäuren bewirken in kleinen Mengen beim Erwärmen mit Gaultherin Spaltung unter Abscheidung des Öles, und die dabei entstehende wssr. *Lsg.* reduziert energisch Fehling'sches Reagens. Auch beim Erhitzen mit W. auf 130—140° wird Gaultherin schnell gespalten. Die Speichelfermente, das Emulsin und die Diastase spalten das Gaultherin nicht. Die Formel der ein Molekül Krystallwasser enthaltenden Krystalle ist $C_{14}H_{18}O_8 + H_2O$. Das die Spaltung des Gaultherins bewirkende Ferment konnte weder durch mehrstündiges Erhitzen auf 110°, noch durch Einw. von Sublimatlösung unwirksam gemacht werden, wohl aber durch Eintragen des Pulvers in kochendes W. und am sichersten durch Bleiacetat. Die von PROOTER als *Gaultherinsäure* bezeichnete Substanz, welche derselbe durch Einw. von Barytwasser auf das von ihm bereitete unreine Gaultherin erhalten zu haben angibt, ist ein Gemenge von Zucker mit Salicylsäure, da das Barytwasser spaltend auf das Gaultherin und verseifend auf das Gaultheriaöl (Salicylsäuremethyläther) wirkt. Die Vff. beabsichtigen, ihre frühere Untersuchung über *Spiraea ulmaria* aufzunehmen, da es wahrscheinlich ist, daß die damals erhaltene geringe Ausbeute an Glykosid gleichfalls durch die auch in alkoh. *Lsg.* eintretende Wirkung des zersetzenden Fermentes erklärt werden kann. (Arch. der Pharm. 232. 437—44. 22/10. Straßburg i. E.)

BODLÄNDER

Ernst Schmidt, *Über das Scopolamin*. Der von dem Vf. (92. II. 47) erbrachte Nachweis, daß die Hauptmenge des als „*Hyoscin Ladenburg*“ in den Handel kommenden Präparates aus *Scopolamin* besteht, und daß das Hyoscin bisher noch in keiner Pflanze mit Sicherheit aufgefunden werden konnte, ist von LADENBURG (92. II. 418) angezweifelt worden. Im Anschluß an die (92. II. 721) gebrachte Widerlegung giebt der Vf. neue Beweise für seine Anschauung. Eine Untersuchung des von MERCK bezogenen *Hyoscinum hydrojodicum verum* ergab, daß dasselbe nicht aus dem Hydrojodid des Hyoscins, $C_{11}H_{17}NO_3.HJ$, sondern aus dem des Scopolamins, $C_{11}H_{17}NO_4.HJ$ bestehe; ob neben diesem noch ein wirkliches Hyoscin besteht, bleibt unentschieden. Aus *Hyoscyamussamen* konnte neben Atropin und Hyoscyamin kein Hyoscin isoliert werden, wohl aber gelang es leicht, Scopolamin zu gewinnen. Das *Hyoscinum hydrobromicum Merck-Ladenburg* besteht entgegen der Angabe von HESSE nicht aus reinem Scopolamin, sondern enthält daneben geringe Mengen fremder Alkaloide. Es geht das auch aus Versuchen von RAEHLMANN hervor, nach welchen das käufliche Präparat sehr störende Nebenwirkungen zeigt, die dem reinen Scopolaminhydrobromid nicht zukommen. Es gelang, aus 100 g des käuflichen Präparates durch Krystallisation 93 g reines Scopolaminhydrobromid zu isolieren und aus der Mutterlange durch Bildung der Golddoppelsalze Hyoscyamin, Atropin und kleine Mengen anderer Substanzen abzuscheiden, deren Golddoppelsalze nicht krystallisiert werden konnten. Das *Scopolaminpikrat* bildet gelbe Nadeln vom F. 187—188° und liefert bei der Analyse Zahlen, welche besser mit der Formel $C_{11}H_{17}NO_4.C_6H_5(NO_3)_3O$ als mit der Formel von LADENBURG übereinstimmen. Mit Jodmethyl erstarrt sirupöses Scopolamin allmählich unter Bildung des *Scopolaminmethyliodids*, welches aus sd. A. in farblosen, durchscheinenden Prismen vom F. 215° erstarrt. Dasselbe wird durch feuchtes Silberoxyd in das Scopolaminmethoxyd übergeführt, eine durchsichtige, klebrige M. von stark alkal. Rk., die mit HCl u. Goldchlorid goldgelbe, glänzende, blätterige, bei 145—146° schm. Krystalle des Golddoppelsalzes, $C_{11}H_{17}NO_4.CH_3Cl + AuCl_3$ ergab; es gelang bisher nicht, das entsprechende Platindoppelsalz zur Krystallisation zu bringen. Auch Äthyljodid läßt sich schon in der Kälte zu dem sirupösen Scopolamin addieren, und es entsteht das in farblosen Nadeln krystal-

lisierende, bei 185—186° schm. *Scopolaminäthyljodid*, $C_{17}H_{21}NO_4 \cdot C_2H_5J$, welche bei 102—103° schm. amorphe Golddoppelchlorid, $C_{17}H_{21}NO_4 \cdot C_2H_5Cl + AuCl_3$ übergeführt werden konnte.

Ebenso wie Acetylchlorid wirkt auch Benzoylchlorid auf das Scopolamin ein, u. es entsteht hierbei das *Benzoylscopolamin*, dessen Golddoppelsalz, $C_{17}H_{19}(C_7H_5O)NO_4 \cdot HCl + AuCl_3$, bei 161° schm. und ebenso wie das bei 199—200° schm. Platindoppelsalz amorph ist. Das durch Säureradikale vertretbare Wasserstoffatom des Scopolamins kann nur der alkoholischen Hydroxylgruppe des im Moleküle der Base enthaltenen, durch Kochen mit Barytwasser abspaltbaren Tropensäurerestes angehören. Da auch Atropin u. Hyoscyamin denselben Rest enthalten, wurde die Einw. von Acetylchlorid und Benzoylchlorid auf diese Basen geprüft. Acetylchlorid wirkt auf beide Basen nicht substituierend ein, wohl aber Benzoylchlorid, welches Atropin in das *Monobenzoylatropin*, $C_{17}H_{21}(C_7H_5O)NO_4$, verwandelt. Dessen Golddoppelsalz bildet gelbe Blätter, die bei 125° zu sintern beginnen und bei 135° schmelzen; das Platindoppelsalz ist ein amorpher, bei 215° schm. rötlicher Nd.

Auch auf Hyoscyamin wirkt Benzoylchlorid ein, u. es entsteht unter wechselnden Versuchsbedingungen bald das *Monobenzoylhyoscyamin*, bald infolge von Umlagerung das Monobenzoylatropin. Das Monobenzoylhyoscyamingoldchlorid konnte nur als amorpher, bei 70° schm., gelber Nd. erhalten werden und das Platindoppelchlorid als amorpher, rötlicher Nd. vom F. 164—170°. Durch die Einw. von Essigsäureanhydrid in Ggw. von Natriumacetat werden Atropin u. Hyoscyamin nicht acetyliert, sondern beide werden unter Wasserabspaltung in das nämliche *Apoatropin*, $C_{17}H_{21}NO_3$, F. 59—61°, verwandelt, welches PESC durch Einw. von HNO_3 auf Atropin dargestellt hatte. Die Identität der erhaltenen Prodd. mit dem Apoatropin wurde durch Analyse und Eigenschaften der Base, ihres Hydrochlorids und Hydrobromids festgestellt. Bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Scopolamin konnte ein einheitlicher Körper nicht isoliert werden; es entsteht wahrscheinlich ein Gemenge eines Apo-scopolamins mit einem acetylierten Scopolamin. — Als die verd. wass. Lsg. des Scopolaminhydrobromids behufs Gewinnung von Scopolamin mit feuchtem Silberoxyd digeriert, das Filtrat zum Sirup eingedampft, der Rückstand mit A. aufgenommen und die alkoh. Lsg. verdunstet wurde, zeigte sich, daß sich neben dem nicht zur Krystallisation zu bringenden Scopolamin nadelförmige Krystalle gebildet hatten, die gleiche Zus., aber ein bedeutend geringeres Drehungsvermögen besitzen, als Scopolamin. Die als *i-Scopolamin* bezeichnete Substanz bildet farblose Nadeln oder sehr kleine, harte, durchsichtige Rhomboeder vom F. 55—56°. Das Golddoppelsalz unterscheidet sich wenig von dem Golddoppelsalz des gewöhnlichen Scopolamins. Das Hydrobromid ist weit schlechter krystallisierbar, als das Hydrobromid des gewöhnlichen Scopolamins. Es bildet dünne, blätterige, in A. unl., wasserfreie Krystalle der Formel $C_{17}H_{21}NO_4 \cdot HBr$, während das Bromhydrat des gewöhnlichen Scopolamins 3 Mol. Krystallwasser enthält. Das Drehungsvermögen des letzteren beträgt $-25^\circ 43'$, das des *i-Scopolaminhydrobromids* $+0,44^\circ$. — Über das Spaltungsprodukt des Scopolamins, das *Scopolin*, $C_9H_{11}NO_2$, wird vorläufig mitgeteilt, daß dasselbe eine tertiäre Base ist, die durch vorsichtige Oxydation mit Bariumpermanganat in eine sekundäre Base, $C_9H_{11}NO_3$, übergeht. Letztere liefert ein krystallisierbares Nitrosoderivat und wird durch Jodmethyl in Scopolin zurückverwandelt. Scopolin enthält nur eine Hydroxylgruppe und giebt weder ein Oxim, noch ein Phenylhydrazon. Konz. H_2SO_4 wirkt in Eg. bei 160° nicht wasserabspaltend. (Arch. der Pharm. 232. 409—37. 22/10. Marburg.)

BODLÄNDER.

Annibale Ferraro, *Reaktionen des Santonins, Veratrins und Resorcins*. Verbrennt man in einem Glasschälchen kleine Mengen gepulverten Santonins, Veratrins oder Resorcins mit einigen Tropfen Schwefelsäure und überschüssigem Äthylalkohol, so beobachtet man an dem Verbrennungsrückstände folgendes:

VI. 2.

a. *Santonin*. Der Rückstand zeigt ein gleichmäßiges und charakteristisches Rot (etwa Ziegelrot). — b. *Resorcin*. Der Rückstand ist zunächst olivengrün, geht aber schnell in ein helles Blutrot über, in welchem sich charakteristische gelbe Zonen zeigen. — c. *Veratrin*. Der Rückstand ist gleichmäßig u. prächtig violettrot gefärbt.

Von besonderer Wichtigkeit ist diese Rk. für das Santonin, da man durch sie schnell und leicht eine Verfälschung desselben mit Gummi, Zucker und Substanzen ähnlicher Zus. nachweisen kann. Dieselben verdecken nämlich, im Gegensatz zu anderen Stoffen, die Rk. vollständig, indem sie zunächst eine rotbraune und alsdann infolge der Verkohlung eine schwarze Färbung hervorrufen. (Boll. Chim. Farm. 1894. 18; Apoth.-Ztg. 1894. 815. 24/10.)

MEYER.

Physiologische Chemie.

W. Spitzer, *Die zuckerzerstörende Kraft des Blutes und der Gewebe*. CHAUVÉAT und KAUFFMANN (Med. Sect. Schles. Ges. f. vaterl. Cult. Breslau 16/3.*) nehmen an, daß das Pankreas für die zuckerbildende Funktion der Leber einen Regulationsapparat vorstelle, so daß dasselbe durch seine Stoffwechselprodd. gewisse der erwähnten Leberfunktion vorstehende nervöse Zentren beeinflusse. Es giebt zwei solche Zentren, ein die glykogene Funktion hemmendes und ein erregendes; das erstere wird durch die Thätigkeit des Pankreas gereizt u. gleichzeitig das erregende gehemmt. Die Zerstörung des Pankreas beseitigt somit die Wirk. des hemmenden, beschleunigt die des erregenden Zentrums, bewirkt also eine Hyperglycämie und Glykosurie. Der Diabetes des Menschen ist vielleicht ein einheitlicher Begriff, er ist bedingt durch Störungen der die Zuckerproduktion regulierenden Zentren. Dagegen sehen LÉPINE u. BARRAL die Ursache des Diabetes in ungenügendem Zuckerverbrauch, diejenige der Pankreasdiabetes in einem Fehlen, resp. einer Abnahme des sonst vorhandenen zuckerzerstörenden Fermentes. Bei einer Nachprüfung der Verss. letzterer ergab sich dem Vf., daß das Tier- und Menschenblut in geringer Menge die Eigenschaft hat, schon außerhalb der Blutgefäße den Traubenzucker zu zerstören, ein Vorgang, der durch die Alkaleszenz des Blutes unterstützt wird. So z. B. betrug der Gehalt einer Traubenzuckerlösung, der 30 ccm Hundeblood zugefügt waren, bei Beginn des Verss. 460 mg, nach 6 Stunden bei Zimmertemperatur 349 u. nach 24 Stunden 300 mg. Das Blut des durch Phloridzin diabetisch gemachten Tieres zerstört die Dextrose — entgegen LÉPINE — nicht stärker als das normale.

Blut von fünf zum Teil leichteren, zum Teil schwereren Diabetikern, sowie dessen nach dem Verf. von LÉPINE bereiteter Kochsalzauszug zeigte keinen wahrnehmbaren Unterschied gegenüber dem Blute nichtdiabetischer Personen (die glykolyt. Kraft ist hier nach der absoluten Menge der in bestimmter Zeit gebildeten CO₂, resp. zerstörter Dextrose ermittelt, während LÉPINE als Maß für diese Kraft das Verhältnis der zerstört anfangs vorhandenen Zuckermenge feststellte). Die Verss. des Vfs. haben somit wohl das Vorhandensein einer zuckerzerstörenden Kraft im Blute, nicht aber deren Bedeutung für die Ätiologie der Diabetes bestätigen können. Das durch A. gefüllte und getrocknete Blut besitzt immer noch glykolytische Kraft; dergleichen wurde aus den Leukocyten nach Behandlung mit A. ein solches zuckerzerst. Extrakt gewonnen. Die Glykolyse erwies sich weiter als eine Eigenschaft sämtlicher Organe und Zellen, die sich allerdings in der Stärke der Wirk. verschieden verhalten (z. B. wss. Extrakte von Lymphdrüsen, des Thymus, Pankreas, der Leber, des Eiters). Dieses Vermögen der getrockneten Alkoholfällungen erhält sich auch sehr lange Zeit. Dagegen wirkten nicht glykolytisch die Transsudate (Ascitesfl. etc.), die keine oder nur Spuren zelliger Elemente enthalten. „Die Fähigkeit, Traubenzucker zu zerstören, ist somit nicht eine alleinige Eigenschaft des Blutes, sondern eine allgemeine Eigenschaft des Pro-

plasmas; sie ist ferner nicht an das Leben der Zellen gebunden.“ Für die Zerstörung des Zuckers ist die Ggw. von Sauerstoff erforderlich; in einer O₂-freien, CO₂-haltigen Atmosphäre wurde Glykolyse nicht beobachtet. Ferner wirkten die wss. Extrakte, welche Glykolyse hervorriefen, nicht reduzierend, dagegen liefs sich ein Parallelismus der glykolytischen und katalytischen Kraft im Protoplasma nachweisen: Das Serum zerstört z. B. Zucker fast gar nicht, zerlegt auch nicht H₂O₂, während der kräftigere glykolytisch wirksame Kochsalzauszug des Blutes stark, das am stärksten glykolytisch wirkende Gesamtblut nahezu explosiv katalytisch auf H₂O₂ wirkt. Das reine Oxyhämoglobin wirkt auf H₂O₂ ebenso wenig, wie auf Dextrose ein. In gleicher Weise verhalten sich Gewebe und Zellen. Durch Kochen, starke Säuren und Alkalien werden beide Wirkk. aufgehoben, nicht durch Gefrierenlassen und Wiederauftauen. Dieser Parallelismus zwischen Glykolyse und Katalyse wird als Beweis angesehen, daß die erstere durch eine Oxydationswirkung zu stande kommt, die auf dem Wege der O₂-Übertragung bewirkt wird; der Vorgang hat mit einer Enzymwirkung nur in bestimmter Richtung Ähnlichkeit. ist aber keineswegs damit identisch. (Berl. klin. Wchschr. 31. 949—54. Breslau. Physiol. Inst.) PROSKAUER.

Analytische Chemie.

Beschlüsse des Vereins schweizerischer analytischer Chemiker, betreffend die schweflige Säure im Wein. 1. In Weißweinen ist freie und gesamt SO₂ nach Methode M. RIPPER zu bestimmen. Für hellrote (Schiller-) Weine ist das gleiche Verf. zulässig, nicht bei Rot- und Süßweinen, hier nur Bestimmung der gesamt SO₂ durch Dest. Praktische Ausführung der Bestimmung nach RIPPER: a. Freie SO₂. 50 ccm Wein werden aus einer Pipette nahe dem Boden eines weithalsigen, etwa 100 ccm fassenden Kölbchens einfließen gelassen, 50 ccm verd. H₂SO₄ (1:3) u. Stärkelseg. zugesetzt u. schnell mit n/10 J-Lsg. titriert, bis die Blaufärbung nach 4—5-maligem Umschwenken bestehen bleibt. — b. Gesamte SO₂. 25 ccm n/1 KOH-Lsg. werden in ein Kölbchen von etwa 200 ccm Inhalt gegeben, 70 ccm Wein zuzuließen gelassen, wobei die Pipette in die KOH-Lauge eintaucht. Nach 15 Minuten werden 10 ccm H₂SO₄ (1:3) und Stärkelseg. zugesetzt und wie bei a. titriert. Die nach b. erhaltene SO₂ minus der nach a. giebt die gebundene (Aldehyd-) SO₂. — 2. Gesundheitsschädlichkeit geschwefelter Weine ist vor allem nach der freien SO₂ zu beurteilen. — 3. Maximum an freier SO₂ ist 20 mg im Liter. — 4. Maximum an gesamt SO₂ ist 200 mg im Liter. — 5. Diese Grenzzahlen gelten auch für Obstwein, Weinmost und sog. Sauter. — 6. Bei Medizinalweinen ist Maximum für gesamt SO₂ 20 mg im Liter. (Schweiz. Wchschr. Pharm. 32. 389. 5/10. [7/9.*] Zürich.) SCHMITZ-DUMONT.

P. Dietrich, Über die Grenzen der forensischen Verwertbarkeit des chemischen Arsennachweises bei Exhumierungen. Bei Exhumierungen soll man neben den Leichenresten auch Friedhofserde, Sargstücke, Leichenkleider, künstliche Blumen, Bilder und ähnliche Gegenstände, welche man den Leichen in den Sarg beizugeben pflegt, zur Untersuchung heranziehen, da dieselben oft arsenhaltig sind und ihren As-Gehalt auf die Leiche übertragen können. Der Zustand der Leiche bei der Exhumierung ist genau festzustellen. Vf. führt einen gerichtlichen Fall an, in dem, fußend auf dem Befund an As in den Leichenteilen eines plötzlich verstorbenen Knechtes, ein Todesurteil über eine des Mordes verdächtige Person gefällt wurde. Nachträglich stellte es sich aber heraus, daß der Knecht häufig Arsenik genossen habe, um sein Aussehen zu verbessern. Ein der Fakultät abverlangtes Gutachten, ob bei Arsenikeassern Veränderungen im Organismus vorkommen, ob solche an der Leiche zu finden wären, und ob aus dem Sektionsbefund geschlossen werden könne, daß der Knecht längere Zeit hindurch kein Arsenik genossen habe, äußerte sich dahin, daß die erste Frage zu

verneinen sei, daß sich dagegen an der Leiche Veränderungen fänden, die auf eine akute Arsenvergiftung schließen lassen. Dabei wurde betont, daß auch ein Arsenikesser durch eine ungewöhnlich große Dosis vergiftet werden könne. Der Angeklagte wurde in der zweiten Verhandlung daraufhin freigesprochen. Vf. schließt hieraus von neuem, mit welcher Vorsicht die auf dem Befunde geringer Mengen Arsen fußenden Gutachten abzugeben sind. (Viertelj. gerichtl. Med. 1894. 8.; Apoth.-Ztg. 9. 801—2.)

PROSKAUER.

A. C. Christomanos, *Über einen neuen Kohlensäurebestimmungsapparat*. Der auf dem BUNSEN'schen Prinzip beruhende Apparat wird durch Fig. 68 veranschaulicht. Der Entwicklungskolben A hat eine stabilere Form erhalten, als in dem Apparat von BUNSEN; die als Stöpsel des Säuregefäßes und des Chlorcalciumrohres dienenden Kautschukröhrchen mit eingepaßten Glasstäbchen sind durch Glashähne a und b ersetzt. Am Säuregefäß B ist noch ein dritter Hahn c angebracht, der zur Regulierung des Säurezuflusses dient. Das Säuregefäß faßt etwa 25 ccm, der Entwicklungskolben 55—60 ccm. Eine wichtige

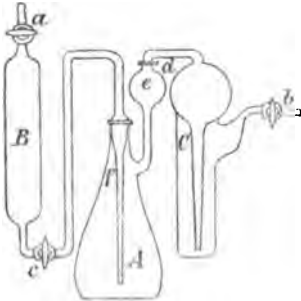


Fig. 68.

Neuerung ist ferner die Ersetzung des Chlorcalciumrohres durch eine bis etwas über die Mitte mit konz. Schwefelsäure zu füllende Absorptionsröhre C von 16 mm im Durchmesser, über welcher eine verhältnismäßig geräumige Kugel angebracht ist, um ein etwaiges Zurücksteigen der Schwefelsäure zu vermeiden. Die Schwefelsäure ist dem Chlorcalcium vorzuziehen, weil man durch Beobachtung der aufsteigenden Gasblasen den Verlauf der ganzen Operation besser verfolgen und regulieren kann, ferner, weil die Füllung der Absorptionsröhre sich einfacher gestaltet, und ihr Inhalt seltener erneuert zu werden braucht, schließlich — und das ist der schwerwiegendste Grund — weil wieder-

holt gebrauchtes und schon etwas feucht gewordenes Chlorcalcium etwas Kohlensäure absorbiert. Nach dem Einwiegen der Substanz in A und Füllung des Säuregefäßes mit Salzsäure (D. 1,085) wird der Apparat zusammengesetzt und bei geschlossenen Hähnen gewogen. Die beiden Enden a u. b werden darauf mit Chlorcalciumröhren versehen, die Hähne bei a und b geöffnet und die Salzsäure langsam durch c nach A abgelassen. Nach dem Aufhören der Gasentwicklung schließt man die Hähne a und c und erhitzt mit kleiner Flamme, indem man den Apparat mit den Fingern bei f hält, bis fast zum Aufkochen. Man schließt dann auch den Hahn b. Durch die im Innern bei der Abkühlung entstehende Luftverdünnung entweichen die letzten Reste der Kohlensäure aus der Fl. Man lüftet vorsichtshalber ab und zu die Hähne c und a und saugt schließlich trockene Luft durch den Apparat. — Der Apparat eignet sich auch zur Bestimmung des Mangandioxyds im Braunstein nach der bekannten Methode von WILL-FRESENIUS. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 2748—51. 29/10. [4/10.] Athen. Univ.-Lab.)

MEYER.

J. B. Cohen u. G. Appleyard, *Einfache Methode zur Bestimmung der Kohlensäure in der Luft*. Es wird eine mit Glasstopfen versehene Flasche von 22 Unzen Inhalt mittels eines Handgebläses mit der Luft gefüllt und diese wird mit einer zur Bindung der CO₂ nicht ausreichenden Menge Kalkwasser geschüttelt, das durch Phenolphthalein gerötet ist. Die Zeit, die bis zur Entfärbung des Kalkwassers ver-

streicht, giebt einen rohen Maßstab zur Beurteilung der Luft. Sind weniger als drei Minuten erforderlich, so enthält die Luft mehr als 0,07% CO_2 und ist als schlecht zu bezeichnen, sind drei bis fünf Minuten erforderlich, so beträgt der CO_2 -Gehalt 0,05—0,07%, und die Luft ist erträglich, ist mehr als fünf Minuten langes Schütteln nötig, bis Entfärbung eintritt, so ist die Luft gut. Hierbei ist vorausgesetzt, daß man die Luft in dem Gefäße von 22 Unzen mit $\frac{1}{2}$ ccm 0,2%iger Phenolphthaleinlg. und 10 ccm eines Kalkwassers schüttelt, daß aus gesättigtem Kalkwasser durch Verdünnung auf das 100-fache Volum bereitet worden ist. Zum Abmessen des Kalkwassers kann man die Vorrichtung, Fig. 69, benutzen. Aus der mit Kalkwasser gefüllten Flasche fließen bei geeigneter Stellung des Dreiweghahnes 10 ccm Kalkwasser in die Pipette und bei anderer Stellung des Hahnes aus dieser in das Schüttelgefäß. Schutzröhren mit Natronkalk verhindern den Zutritt von CO_2 in die Pipette und die Flasche, welche das Kalkwasser enthält. (Chem. News 70. 111. 7/9.)

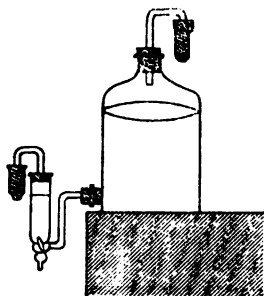


Fig. 69.

BODLÄNDER.

Adalberto Pasquali, Beitrag zur analytischen und chemisch-toxikologischen Erforschung des Hydroxylamins. ANGELI hat die erste charakteristische Farbenreaktion des Hydroxylamins mitgeteilt. Setzt man nämlich der Lsg. der freien Base oder eines ihrer Salze einige Tropfen einer Nitroprussidnatriumlösung und darauf Natronlauge bis zur stark alkalische Rk. zu u. erwärmt, so tritt eine fuchsinrote Färbung auf. Eine andere charakteristische Rk. für das Hydroxylaminchlorhydrat ist die folgende: Kocht man eine Lösung dieses Salzes mit Kupfersulfat, so scheidet sich Kupferchlorür aus, während sich Stickstoffoxydul entwickelt. Bleisuperoxyd verwandelt sich auch in einer sehr verdünnten Hydroxylaminlösung in Bleihydroxyd, resp. Chlorid oder Sulfat; auch hierbei entwickelt sich Stickstoffoxydul, während die Lsg. Bleinitrit u. -nitrat enthält. Met. Magnesium entwickelt aus Hydroxylaminlösungen Wasserstoff. Kalilauge und Schwefelkohlenstoff ergeben eine erst gelbe, dann orangefarbene Fl., mit Schwefelkohlenstoff und basischem Bleiacetat oder Bleihydroxyd tritt beim gelinden Erwärmen eine intensive kanariengelbe Färbung auf, welche auf Zusatz von Säuren langsam verschwindet, auf Zusatz von Kalilauge schnell in schwarz übergeht. Weitere charakteristische Rkk. giebt das Hydroxylamin mit Pikrinsäure, Ammoniummolybdat, Phosphormolybdänsäure, Quecksilberchlorid, Kaliumferro- u. ferricyanid und mit ammoniakalischer Kupfersalzlösung. Auf die Thatsache, daß freies Hydroxylamin nicht auf die gebräuchlicheren Indikatoren einwirkt, gründet sich die titrimetrische Best. der Base in ihren Salzen mit Kalilauge u. Phenolphthalein. Eine neue Titriermethode hat die Thatsache zur Grundlage, daß eine ammoniakalische Kupfersulfatlsg. durch die freie Base u. ihre Salze schon in der Kälte entfärbt wird. Vf. zeigt ferner, daß der Nachweis des Hydroxylamins, auch in animalischen Substanzen, in gerichtlichen Fällen möglich ist. Die Salze des Hydroxylamins sind zwar giftig, jedoch nur bei Verabreichung größerer Dosen. 7,75 g des Chlorhydrats wurden einem Hunde im Verlauf von 9 Tagen eingegeben u. störten das Wohlbefinden fast gar nicht. Erst weitere 3 g, auf einmal gegeben, führten den Tod herbei. Die tödliche Dosis betrug somit 0,632 g pro Kilogramm des Körpergewichts. Ein Teil des einverleibten Hydroxylamins wird im tierischen Organismus zu salpetriger S. oxydiert und ist in Form derselben im Urin nachweisbar, während ein anderer Teil unverändert bleibt und im Urin, sowie nach dem Tode in den Organen gefunden werden kann. In tierischen Substanzen, die vier Wochen lang der Fäulnis überlassen waren,

war das Hydroxylamin noch nicht vollständig zersetzt. (Boll. Chim. Farm. 1894. 19. Apoth.-Ztg. 1894. 815—16.) MEYER.

C. A. Seyler, *Bestimmung von Carbonaten und Ätzalkalien in Gemischen*. ASLANOGLOU hat (S. 815) die Bestimmung von Carbonaten und Ätzalkalien neben einander mit Methylorange und Phenolphthalein für fehlerhaft erklärt. Es liegt das an einem Mißverständnis der Vorschriften und fehlerhafter Ausführung. Phenolphthalein zeigt Neutralität an, wenn außer dem Ätzalkali die Hälfte des Carbonats zersetzt und dadurch die andere Hälfte in Dicarbonat übergeführt ist. Diese Überführung kann aber vollständig nur erfolgen, wenn bei genügend großer Verdünnung unter solchen Vorsichtsmaßregeln titriert wird, daß keine CO_2 entweicht. ASLANOGLOU hat eine falsche Berechnung angewandt und in zu konz. Lsg. titriert. Bei richtiger Ausführung der Methode können, wie auch KIPPENBERGER (S. 599) gezeigt hat, Carbonate für sich oder im Gemenge mit Ätzalkalien durch Titration unter Benutzung von Phenolphthalein als Indikator genau bestimmt werden. (Chem. News 70. 187—88. 19/10. BODLÄNDER.

Vincent Edwards, *Die Bestimmung von Kali in Düngemitteln*. Das Verfahren unterscheidet sich in nichts von den allgemein bekannten. (Chem. News 70. 140. 21/9.) BODLÄNDER.

Technische Chemie.

C. Lossen, *Kurze Mitteilung über ein neues Verfahren, goldführende Erze mit Brom zu behandeln unter Regeneration des angewandten Broms*. Die Anwendung von Brom zur Goldextraktion an Stelle des Chlorisationsverfahrens hat bisher noch keinen Anklang gefunden, weil die Kosten immer noch zu hohe waren. Vf. will nun das zum Auslaugen des Goldes angewandte Brom wiedergewinnen und dadurch den Prozeß erheblich ökonomischer gestalten. Zersetzt man eine Bromkaliumlsg. mittels des elektrischen Stromes, so resultiert eine alkalische Bromlösung, welche die Eigenschaft hat, Blattgold aufzulösen. Mit einer derartigen Lsg. wird das rohe oder geröstete Erz in einem Cylinder gemischt, bis sämtliches Gold gelöst ist; ist die Masse nicht mehr alkalisch, so giebt man eine weitere Portion der Bromlösung hinzu, bevor die Masse in die Filtriergefäße gelangt. Gold wird hierdurch nicht niedergeschlagen, sondern bleibt als Aurat in Lsg., wogegen Eisen und sonstige Metallsalze als Hydroxyde zurückbleiben, und das Brom in Form von KBr in Lsg. geht. Die filtrierte Lsg. läuft dann zur Gewinnung des Goldes durch Behälter, welche mit einer Mischung von Eisen- u. Kohle- oder Koksstücken angefüllt sind, wodurch das Gold vollständig niedergeschlagen wird. Die goldfreie Lsg., hauptsächlich Bromkalium enthaltend, läuft in lange Tröge, wo sie durch den elektrischen Strom zersetzt wird, um dann als alkalische Bromlösung zum Auslaugen neuer Mengen Erz verwendet zu werden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 2726—27. 29/10. [1/10.] Gil Edge Mine; Fergus County Montana. U. S. A.) MEYER.

F. Schaffer und Alfred Bertschinger, *Über die schweflige Säure im Weine*. Ausgehend von der Unentbehrlichkeit der SO_2 für die Kellertechnik einerseits, ihrer toxischen Wirkung andererseits werden die einschlagenden Arbeiten von KOBERT, KÄMMERER, C. SCHMITT u. RIPPER, W. SEIFERT, M. BÄRTE, CHUARD u. JACCARD, MÜLLER-THUEGAU, sowie die über Maximalgehalt an SO_2 von Regierungen u. Verbänden getroffenen Vereinbarungen besprochen. Die Verschiedenheit der hierin auftretenden Ansichten u. gegebenen Grenzzahlen veranlaßte den Vorstand des Vereins der schweizerischen analytischen Chemiker, eine Kommission zur Lösung der Frage niederzusetzen. Dieselbe stellte sich hierzu die Aufgaben: 1. Wie weit ist Behandlung

des Weines mit SO_2 zu gestatten, um denselben genügend zu konservieren. 2. Welcher Gehalt an freier und Aldehyd- SO_2 darf mit dem Weine ohne hygienische Bedenken genossen werden — und suchte dieselben durch folgende Arbeiten zu lösen: 1. Bestimmung der freien und Aldehyd- SO_2 nach SCHMIDT-RIPPER in möglichst vielen im Verkehr befindlichen Weinen. 2. Versuche über Veränderung der Verhältnisse der freien SO_2 zur gebundenen bei Wein im Faß. 3. Versuche über Desinfektionswirkung der freien und Aldehyd- SO_2 im Wein. 4. Versuche über Bindung der SO_2 durch Aldehyd. 5. Versuche über Beständigkeit der Aldehyd- SO_2 gegen schwache HCl (analog dem Magensaft). 6. Physiologische Versuche. 7. Versuche, wie viel SO_2 beim Verbrennen gewisser Mengen S in den Wein gelangt. 8. Beobachtung der Gehaltsänderung geschwefelter Weine beim Erwärmen (Sterilisieren). Hierzu wurden zur Zeit folgende Resultate gewonnen:

1. Gehalt verschiedener Weine an SO_2 . Eine Tabelle giebt die bei 134 Weinen gefundene Gesamt-, freie und gebundene SO_2 . Davon enthielten im Liter: 36 > 80 mg Gesamt- SO_2 , 6 > 200 mg. — 14 > 10 mg freie SO_2 , 6 > 20 mg. — 19 > 100 mg gebundene SO_2 , 6 > 200 mg. — Vier Champagner enthielten keine freie SO_2 bei 20–33 mg gebundener. — 2. Versuche über das Verhalten der SO_2 beim Lagern des Weines. Bei 19 Weinen wurden vom Einbrennen an die Änderungen der SO_2 verfolgt während mehrerer Monate. Dabei zeigte sich im allgemeinen während der Lagerung Abnahme der Gesamt- SO_2 . Einige Abweichungen davon werden auf ungenügende Mischung des Weines, sowie auf nachträgliche Aufnahme von SO_2 aus dem Faßholze zurückgeführt. Die freie SO_2 zeigte ohne Ausnahme Verminderung, während die Aldehyd- SO_2 zunahm. — 3. Versuche über die Bindung der SO_2 durch Aldehyd wurden in der Weise angestellt, daß bekannte Mengen SO_2 in starker Verd. mit bekannten Mengen Aldehyd gemischt, mit ausgekochtem W. zu 1 l verd. und in diesen Lsgg. von Zeit zu Zeit freie SO_2 bestimmt wurde. Hiernach wird SO_2 durch Aldehyd binnen wenigen Minuten gebunden, wenn dieser im Überschuss vorhanden ist; je geringer der Aldehydgehalt, desto langsamer geht die Bindung vor sich. Junge Weine enthalten von der Gärung her mehr Aldehyd als alte, daher halten bei frischem Einbrennen letztere länger größere Mengen freie SO_2 . Beim Lagern wird nur sehr langsam Aldehyd gebildet, wodurch ganz allmähliche Zunahme der Aldehyd- SO_2 bedingt ist. (Wird fortgesetzt.) (Schweiz. Wchschr. Pharm. 32. 397–404. 12/10. [8/9.] Zürich.) SCHMITZ-DUMONT.

L. T. Thorne, *Oxyölgas (Tathams Prozeß) zur Aufbesserung von Leuchtgas*. TATHAM hat ein Verf. angegeben, nach welchem zu schwerem Ölgas, das für sich nicht verwendbar wäre, unmittelbar nach dem Austritt aus den Retorten, wo das Gas noch heiß ist, ein Zusatz von 15–20% reinen Sauerstoffs gegeben wird. Hierdurch wird die Leuchtkraft erhöht, und die Flamme wird steif, weiß und glänzend. 15% Sauerstoff setzt man zu dem Ölgas, wenn es zur Aufbesserung von Leuchtgas dient, 20%, wenn es für sich verwendet wird. Der Sauerstoff wird nach BRIN's Patent erzeugt. Das mit Sauerstoff versetzte Ölgas ist auch in strenger Kälte sehr beständig, u. sein Zusatz erhöht die Beständigkeit des Leuchtgases. Zur Herstellung des Ölases dient billiges Rohpetroleum oder wenig wertvolle Rückstände u. Schieferöle, die in England für 60 Mark für die Tonne zu haben sind. Die Leuchtkraft eines Leuchtgases wird durch 5% Oxyölgas um 4 Kerzen, durch Zusatz desselben Ölases, aber ohne Sauerstoff, um 3,07 Kerzen vermehrt, und die Flamme des durch Oxyölgas aufgebesserten Leuchtgases erscheint weißer, glänzender und von besserer Form, als bei Zusatz von gewöhnlichem Ölgas. Die Kosten der Aufbesserung von 100 cbm Leuchtgas durch Oxyölgas betragen 10–14 Pfennige. Das Verf. ist auf dem Gaswerk zu Huddersfield im großen erprobt. (Southern District Association of Gas-Managers, London. November 1893; J. f. Gasbel. 37. 625–26.) BODL.

B. Lach, *Der gegenwärtige Stand der Ceresinindustrie*. Das Rohwachs wird durch Schachtbetrieb zu Tage gefördert vom tauben Gesteine, dem „Lep“, ausgelesen und der Lep durch Abschwellen zunächst ausgebeutet. Der rückständige Lep wird auf der Halde dem Zerfall überlassen. Durch Umschmelzen in offenen Kesseln wird das Rohwachs vom W. befreit und bei dieser Gelegenheit oft verfälscht, z. B. durch Blauöle, Grünöle, Kolophonium, Kanderball, Gips, Schwerspat und Leichtspat. Der auf der Halde zerfallene Lep wird in Extraktionsapparaten extrahiert u. liefert so ein wesentlich reineres Rohwachs. Beim Handel mit Rohwachs empfiehlt Vf., die eingekauften Waren nach der von ihm vorgegebenen Methode zu analysieren. Die Einwände, die H. ALLEN in seiner Commercial Organic Analysis gegen diese Methode macht, sind nicht stichhaltig und beruhen auf einem Mißverständnis H. ALLEN's (Forts. folgt.) (Chem. Revue d. Fett- u. Harz-Ind. 1894. Nr. 3. 1—3. 20/10.) FROMM.

Patente.

Gesellschaft für chemische Industrie, Basel, *Darstellung eines grünblauen Säurefarbstoffes der Triphenylmethanreihe*. Ein blauer Säurefarbstoff der Triphenylmethanreihe wird erhalten, wenn das bei der Kondensation gleicher Moleküle Dimethylanilin, Monomethyl-o-toluidin u. m-Oxybenzaldehyd entstehende unsymmetrische Trimethyldiamidophenyltolylm-oxyphenylmethan nach den durch die Patente Nr. 46 384 und 73 717 geschützten Verf. durch nacheinander folgende Sulfuration u. Oxydation, bezw. Oxydation und Sulfuration in Farbstoff übergeführt wird. Der Farbstoff hat gegenüber denjenigen der Patentschrift Nr. 46 384 aus Tetraalkyldiamido-m-oxytriphenylmethan, neben einer erheblich blauerer Nuance auf Wolle und Seide, die für die Praxis sehr wichtige Eigenschaft, daß er seine blaue Nuance am künstlichen (Gas-) Licht nicht verändert, während die grünblauen Farbstoffe der Patentschrift Nr. 46 384 den Übelstand zeigen, bei Gaslicht grün zu erscheinen und die analoge Farbstoffderivate aus Dialkyldiamidoditolyl-m-oxyphenylmethan ihre Nuance nach violett hin verändern. (Patentbl. 15. 833. DRP. 77 135. 30/11. 93.)

Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co., Elberfeld, *Darstellung der α -Naphthylamin- β_1 -sulfosäure aus α -Naphthylamin durch aromatische Amidosulfosäuren*. An Stelle der in dem Verfahren des Hauptpatentes angewendeten Amidosulfosäuren der Benzolreihe können auch Sulfosäuren des α - oder β -Naphthylamins zur Anwendung gelangen. Die besten Resultate wurden bislang mit der Naphthionsäure, $\text{NH}_2 : \text{SO}_3\text{H} = \alpha_1, \alpha_2$, und der β -Naphthylamin- α -monosulfosäure, $\text{NH}_2 : \text{SO}_3\text{H} = \beta_1, \alpha_2$, erzielt. Auch hier entsteht ausschließlich die α -Naphthylamin-o-sulfosäure des Patentbes. Nr. 56 563. (Patentbl. 15. 847. DRP. 77 118. 1/11. 92. — Zus.-Pat. zu 75 319. 30/7. 92.; C. 94. II. 575.)

H. u. W. Pataky, Berlin, *Darstellung von Eisenoxydfarben*. Bei dem Verf. gemäß Patent Nr. 76 686 werden zur Umwandlung der künstlichen oder natürlichen Eisenoxyde in Eisenoxydalkali an Stelle der daselbst vorgeschriebenen kautischen und kohlen-sauren Alkalien auch Alkalinitrate verwendet. (Patentbl. 15. 817. DRP. 77 114. 7/3. 94. — Zus.-Pat. zu 76 686. 1/8. 93.)

L. Feld, Berlin, *Darstellung von trockener Glanzwichse*. Elfenbeinschwarz oder eine andere passende Schwärze wird mit Sirup, Gummi arabicum, bezw. einem anderen geeigneten Harz, Schwefelsäure u. gebrannter Cichorie gemischt, auf gelindem Feuer schnell getrocknet und dann zu Pulver gerieben. Soll die Glanzwichse nicht in Pulverform, sondern in festen Stücken hergestellt werden, so mischt man wie vorher Elfenbeinschwarz, Sirup, Harz und gebrannte Cichorie innig zusammen, versetzt das Ganze ebenfalls mit Säure und fügt dann, nachdem die Rk. der Säure beendet ist, etwas Klebstoff (Gelatine, Leim, Gummi etc.) hinzu, worauf wiederum das schnelle Trocknen erfolgt. (Patentbl. 15. 817. DRP. 77 126. 6/9. 93.)

Verlag von Leopold Voss in Hamburg, Hohe Bleichen 34.

Das deutsche Drama in den litterarischen Bewegungen der Gegenwart. Vorlesungen, gehalten an der Universität Bonn von **Berthold Sigmann**, Professor der neueren deutschen Litteraturgeschichte. Zweite Aufl. 1894. M. 4.—; geb. M. 5.—.

Schiller in seinem Verhältnis zur Freundschaft und Liebe sowie in seinem inneren Verhältnis zu Goethe. Von **Gustav Portig**. 1894. M. 16.—, gebunden M. 18.—.

Novalis. (Friedrich von Hardenberg.) Eine biographische Charakteristik von **Just Bing**. 1893. M. 4.—, gebunden M. 5.—.

E. T. A. Hoffmann. Sein Leben und seine Werke. Von **Georg Göttinger**. 1894. M. 5.—, gebunden M. 6.—.

Friedrich Ludwig Schröder. Ein Beitrag zur deutschen Litteratur- und Theatergeschichte. Von **Berthold Sigmann**, Professor an der Universität Bonn. I. u. II. Teil. 1890 u. 1894. Je M. 8.—, geb. M. 10.—.

Theatergeschichtliche Forschungen. Herausgegeben von **Professor Berthold Sigmann** in Bonn. Inhaltsverzeichnis der bisher erschienenen Bände postfrei.

Studien zur Litteraturgeschichte. Michael Bernays gewidmet von Schülern und Freunden. 1893. M. 8.—, in Halbfranzband M. 10.—.

Lyrik und Lyriker. Eine Untersuchung von Professor Dr. **Richard Maria Werner** (Lemberg). 1890. M. 12.—.

Der Streit über die Tragödie von Professor Dr. **Theodor Lipps** (Breslau). 1891. M. 1.50.

Die letzten Marienbilder. Eine Lübecker Künstler-erzählung v. **C. Müdiger**. M. 3.50, in Leinwandband M. 4.50.

Sandro Botticellis „Geburt der Venus“ und „Frühling“. Eine Untersuchung über die Vorstellungen von der Antike in der italienischen Frührenaissance. Von **A. Warburg**, Dr. phil. Mit 8 Abbildungen. 1893. M. 4.—, gebunden M. 5.—.

Die angezeigten Bücher liefert jede Buchhandlung des In- und Auslandes; wo solche Verbindung fehlt, auch die Verlagshandlung direkt, und zwar franko gegen Einsendung des Betrages.

Platinschmelze und Platinaffinerie

der Tentelew'schen chemischen Fabrik bei St. Petersburg.

Chemisch reines Platin in Barren, Blech, Draht (hart oder weich), Tiegel, Schalen.
Konzentrationsgefäße für Schwefelsäure und sonstige Geräte, auch nach Zeichnung.
Platinbruch wird in Zahlung genommen. — Adresse:

Tentelew'sche chemische Fabrik, St. Petersburg.

Verlag von Leopold Voss in Hamburg, Hohe Bleichen 34.

Das mikroskopische Gefüge der Metalle und Legierungen.

Vergleichende Studien

von

H. Behrens,

Professor an der Polytechnischen Schule in Delft.

Mit 3 Figuren im Text und 123 Figuren auf 16 Tafeln.

1894. Preis gebunden M. 14.—.

... Das Werk sei nicht nur allen Forschern auf diesem Gebiete, sondern auch allen Verwaltungen von Werkstätten zur Metallbearbeitung angelegentlichst empfohlen.

Zeitschrift für das Berg-, Hütten- und Salinenwesen im Preussischen Staate, Bd. 42, Heft 2.
Bekanntlich ist schon seit längerer Zeit das Streben namhafter Forscher darauf gerichtet, verschiedene Eigenschaften der Legierungen und besonders des Eisens, welche sich aus der chemischen Zusammensetzung allein nicht erklären lassen, durch Zuhilfenahme der mikroskopischen Analyse zu begründen. Professor H. Behrens hat sich nun in sehr aner kennenswerter Weise der höchst mühevollen Aufgabe unterzogen, die Arbeiten der verschiedenen Gelehrten mit Eingliederung seiner eigenen Untersuchungen zusammenzustellen, und bietet uns ein Gesamtbild des bis jetzt Erreichten in seinem Werke dar. ...

Einem ganz besonderen Wert verleihen dem Werke die auf 16 Tafeln verteilten Figuren. Ich glaube, dass auch gerade infolge dieser vorzüglichen Abbildungen das Buch den Interessenten sehr willkommen sein wird.

Das die Resultate langjähriger Studien enthaltende Werk bringt wichtige neue Beiträge zur Kenntnis der Metalle und dürfte vielfach auch den Mineralogen und Geologen interessieren. Die sehr sauber ausgeführten Tafeln werden ferner vergleichende Studien sehr erleichtern.

Zeitschrift für praktische Geologie (Berlin), Mai 1894.

„Universal“-Knet- und Misch-Maschine.

Patent Werner-Pfleiderer.

93



Schutzmarke.

Beste Maschine für alle in der chemischen, pharmazeutischen und keramischen Industrie vorkommenden Mischungen, Knetungen, Malazierungen, Incorporierungen, Emulsionen etc.

Ferner Spezialitäten:

Walzwerke, Pressen, Pillenmaschinen, Siebmaschinen etc.

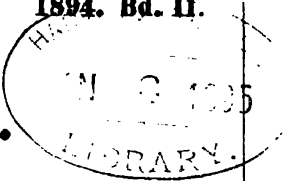
Werner & Pfleiderer,
Cannstatt — Berlin — Wien — Paris — London.

Pa. Referenzen. Patente in allen Ländern.

72 nur höchste Auszeichnungen. Chicago 1893: 2 Medaillen, 6 Diplome.

Prospekte gratis und franco. Versuche werden kostenlos vorgenommen.

Chemisches Central-Blatt.



Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie.

Redaktion: Professor Dr. Rudolf Arendt
in Leipzig-Gohlis, Sidonienstrasse 7, I.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Dr. G. BODLÄNDER in Clausthal i/H. — Dr. E. FROMM in Freiburg i. B. — Dr. HEFELMANN in Dresden. — Prof. Dr. JANECK in Agram. — Dr. RICH. JOS. MEYER in Berlin. — Dr. F. MUHLERT in Prag. — Prof. Dr. W. NERNST in Göttingen. — Prof. Dr. F. NIES in Hohenheim. — Prof. Dr. R. SACHSE in Leipzig. — Dr. A. SAUER in Heidelberg. — Dr. V. WACHTER in Nördlingen. — Dr. A. WIHTOL in St. Petersburg.

Verlag von LEOPOLD VOSS in HAMBURG, Hohe Bleichen 34.

LXV. Jahrgang (IV. Folge. VI. Jahrgang) Band II.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände.

Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben. Preis des Bandes 30 Mark.

Inhalt: Anorganische Chemie. Raoul Pictet, Erstarrung der Schwefelsäure 961. — E. A. Schneider, Einwirkung des Phosphortrichlorids auf Magnesiumnitrid 961. — James Locke, Über Thoriummetaoxyd etc. 962. — James S. de Benneville, Einige Legierungen von Eisen mit Molybdän etc. als Lösungen betrachtet 962. — S. M. Jörgensen, Zur Konstitution der Kobalt-, Chrom- und Rhodiumbasen 963. — E. A. Schneider, Zur Kenntnis des kolloidalen Silbers 966. — B. Fischer und B. Grätzner, Zur Kenntnis der Wismutsalze 966. — Hermann Fleck und Edgar F. Smith, Über Molybdänamide 967.

Organische Chemie. Rudolf Fittig, Über ungesättigte Säuren 968. — Lothar Meyer, Über Acetylen, eine Warnung 970; Über die Darstellung der Paraffine 971; Die niederen Paraffine: Äthan und Propan 972. — J. Alfred Wanklyn u. W. J. Cooper, Eine neue Klasse von Verbb. der inaktiven Kohlenwasserstoffe 972. — F. Chancel, Propylpropylidenamin 972; Propylacetamide 973. — A. Töhl und K. Schultz, Einwirkung von Schwefelsäure auf Bromthiophene 973. — F. Chancel, Tetrapropylharnstoff 973. — Alfred Einhorn u. Richard Willstätter, Über die isomeren p-Methylendihydrobenzoesäuren 973. — Alfred Einhorn und Alexander Meyenberg, Reduktion der p-Dimethylamido-benzoesäure etc. 974. — E. Baumann u. S. Fränkel, Synthese der Homogentisinsäure 974. — P. Cazeneuve, Triacetylallussäure 975. — P. Sisley, Triacetylallussäure 975. — Victor Vaillant, Einwirkung von Schwefelchlorür auf die Cupriderivate des Acetylacetons und Benzoylacetons 975. — M. Nencki, Über die Stellung der Seitenketten in den Ketonen aus Pyrogallol 976. — K. A. Hofmann, Das Thioanilin von Merz und Weith mit dem Schmp. 105° etc. 976. — Otto Fischer, Orthodiamine 978. — S. Ruhemann u. R. S. Morrell, Aminoäthylendicarbonsäureester 979. — Otto Fischer u. Oscar Jonas, Oxydation der aromatischen o-Diamine etc. 980. — P. Jacobson u. P. Piepenbrink, Unters. über Reduktionsprodukte von Azoverbb. 981. — Otto Fischer und Heinrich Schmidt, o-Amidodiphenylmethan 982. — Otto Fischer u. Eduard Hepp, Fluoresceinanilid 983. — Adolphe Renard, Fichtenteer 984. — Th. Zincke und M. Schmidt, Über Halogenadditionsprodukte von α - und β -Naphthochinon 984. — M. Schöpf, Über Dihydrophenonaphthacridin etc. 985. — A. Claus und J. Steinitz, Alkylderivate der Chinaldin- β -carbon-säure 986. — A. Claus u. J. Steinitz, Über Ester und Betaine von Chinolinsulfosäuren 988. — Giacomo Ciamician u. P. Silber, Alkaloide der Granatwurzelnrinde 988. — A. Pinner, Über Nikotin 989. — Ad. Claus u. G. Brandt, Über Alkylderivate substituierter Cinchonin-säuren 990. — H. Kunz-Krause, Kenntnis des Emetins 992. — H. Spigatis, Nochmals

über das Scammoniumharz 992. — A. Partheil, Zur Frage der Identität von Cytisin etc. 993. — S. G. Hedin, Ein neues Spaltungsprodukt der Hornsubstanz 993. — Thomas B. Osborne u. Clark G. Voorhees, Die Proteide des Baumwollsamens 993.

Gärungschemie und Bakteriologie. Isaëff u. W. Kollé, Experimentelle Unterss. mit Choleravibrionen an Kaninchen 994. — L. Grimbert, Der Kommabacillus in seinen Beziehungen zur Cholera asiatica 994. — B. Proskauer u. M. Beck, Ernährungsphysiologie des Tuberkelbacillus 995.

Physiologische Chemie. G. Quincke, Über freiwillige Bildung von hohlen Blasen, Schaum und Myelinformen durch Säure Alkalien etc. 996. — G. de Chalmot, Die Bildung der Pentosane in den Pflanzen 997. — M. Siegfried, Über Fleischsäure 998. — Rudolf Cohn, Zur Kenntnis des bei der Pankreasverdauung entstehenden Lencins 998. — M. Nencki, Verhalten der aromatischen Oxyketone im Tierkörper 998. — Rudolf Cohn, Das Verhalten einiger Chinolinderivate im tierischen Körper 999. — Th. Bokorny, Toxikologische Notizen über einige Verbb. des Tellur, Wolfram, Cer, Thorium 999.

Medizinische Chemie. Richard Schneider, Über die Stickstoffbilanz bei Kranken, die an Herzklappenfehlern leiden 999. — Julius Katz, Einfluß der Harzburger Cordonquelle etc. 1000. — P. Ehrlich u. H. Kossel, Anwendung des Diphtherieantitoxins 1000. — A. B. Griffiths, Über ein aus dem Harn von Pleuritiskranken ausgezogenes Ptomain 1000. — Eduard Spiegler, Sogenannte physiologische Albuminurie 1001. — E. Roux, Über die antitoxisch wirkenden Serumarten 1001. — El. Metschnikoff, Der gegenwärtige Stand der Immunitätsfrage 1001. — G. Gabritschewsky, Über die Rolle der Leukocyten bei der Diphtherieinfektion 1002.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie. Thal, Vergleichende Unters. des beim Aufheben in Elevatoren verdorbenen Roggens etc. 1002. — O. Heubner, Über Kuhmilch als Säuglingsnahrung 1003. — Depaire, Fälschung von Kakao etc. 1004. — de Molinari, Fälschungen in Belgien 1004. — L. Schols und Schöpp, Fälschungen in Holland 1005.

Mineralogische und geologische Chemie. F. Rinne, Vergleich von Metallen mit ihren Oxyden etc. bezüglich der Krystallform 1005. — J. W. Retgers, Zur Kenntnis des Isomorphismus 1008. — F. Rinne, Über Krystalltypen bei den Metallen 1011. — G. Tschermak, Über den Smirgel von Naxos 1011. — J. Hazard, Über die petrographische Unterscheidung von Decken- u. Stiebasalten in der Lausitz 1013. — Konrad Natterer, Chemische Unterss. im östlichen Mittelmeer 1014.

Analytische Chemie. Frank Johnson, Die Bestimmung des Schwefels im Pyrit 1017. — E. Böttker, Die Bestimmung des Chlors im Harne 1017. — P. N. Raikow, Nachweis von Chlor bei Gegenwart von Jod etc. 1018. — B. W. Kilgore, Bestimmung der Phosphorsäure etc. 1018. — W. E. Stone u. F. C. Scheuch, Eine Methode zur Bestimmung von Calciumoxyd im gebrannten Kalk 1019. — P. Schottländer, Über Triammonium-orthophosphat etc. 1019. — Julius Perret, Einwirkung der Sande und Wasser der Sahara auf die Cemente etc. 1019. — P. N. Raikow, Trennung des Kupfers von Cadmium etc. 1019. — A. Chassy, Über die Elektrolyse des Kupfersulfats 1020. — Harry F. Keller, Über die Analyse von amerikanischem Raffinadkupfer 1020. — Fernand Gaud, Bestimmung der Glucose durch alkalische Kupferlösung 1020. — E. Schulze, Die Bestimmung des Lecithingehaltes der Pflanzensamen 1021. — Carl Böttinger, Zur Abscheidung etc. des Milchfettes 1021. — Th. Omeis, Ursachen der Differenzen bei der Extraktbestimmung im Weine 1021. — Dutto, Zur quantitativen Bestimmung der Peptone 1022. — F. Schaak, Zur quantitativen Bestimmung des Antipyrins 1022. — W. E. Stone, Eine Vergleichung der Methoden zur Stärkebestimmung 1022. — S. Kaplan, Über die neueren Methoden der Talgiterbestimmung 1022. — A. Stift, Über die Untersuchung der Zucker- und Konditorwaren 1023. — **Patente** 1023.

Namenregister.

- | | | | |
|---------------------------|--------------------------|------------------------|------------------------|
| Baumann, E. 974. | Cohn, R. 998. 999. | Griffiths, A. B. 1000. | Keller, H. F. 1020. |
| Beck, M. 995. | Cooper, W. J. 972. | Grimbert, L. 994. | Kilgore, B. W. 1018. |
| Benneville, J. S. de 992. | Depaire 1004. | Grützner, B. 966. | Kollé, W. 994. |
| Böttker, E. 1017. | Dutto 1022. | Hazard, J. 1013. | Kosel, H. 1000. |
| Böttinger, C. 1021. | Ehrlich, P. 1000. | Hedin, S. G. 993. | Kunz-Krause, H. 992. |
| Bokorny, T. 999. | Einhorn, A. 973. 974. | Hepp, E. 983. | Locke, J. 962. |
| Brandt, G. 990. | Fischer, B. 966. | Heubner, O. 1003. | Metschnikoff, E. 1001. |
| Caseneuve, P. 975. | Flascher, O. 978. 980. | Hofmann, K. A. 976. | Meyenberg, A. 974. |
| Chalmot, G. de 997. | 982. 983. | Isaëff 994. | Meyer, L. 970. 971. |
| Chaneel, F. 972. 973. | Fittig, R. 968. | Jacobson, P. 981. | 972. |
| Chassy, A. 1020. | Fleek, H. 967. | Jørgensen, S. M. 963. | de Molinari 1004. |
| Ciamician, G. 988. | Fränkel, S. 974. | Johnson, F. 1017. | Morrell, R. S. 979. |
| Claus, A. 986. 988. 990. | Gabritschewsky, G. 1002. | Jonas, O. 980. | Natterer, K. 1014. |
| | Gaud, F. 1020. | Kaplan, S. 1022. | Nencki, M. 976. 998. |
| | | Katz, J. 1000. | Omeis, T. 1021. |

Anorganische Chemie.

Raoul Pictet, *Erstarrung der Schwefelsäure*. Vf. hat die Zusammensetzung der Schwefelsäure bei niederen Temperaturen untersucht. Reine Schwefelsäure, H_2SO_4 , wurde zum Erstarren gebracht. Sobald die Hälfte der Flüssigkeit fest war, wurde im Vakuum und in ganz reinen und trockenen Gefäßen dekantiert und der Wassergehalt der Krystalle und der der Flüssigkeit ermittelt. Eine zweite Quantität Schwefelsäure wurde dann genommen und derselben 1 Mol. H_2O zugesetzt, worauf der Versuch wiederholt wurde. Die Versuche wurden so lange in derselben Weise fortgesetzt, bis im ganzen 75 Mol. H_2O zugesetzt waren. In einer zweiten Versuchsreihe wurde im wesentlichen ebenso verfahren, nur fing Vf. mit reinem W. an und setzte diesem allmählich 1,2 bis n Mol. H_2SO_4 zu. Bei einer dritten Versuchsreihe wurden Gemische von reiner Schwefelsäure mit 1—100% ihres Gewichtes W. untersucht. Vf. hat die Resultate dieser drei Versuchsreihen, die sich gegenseitig kontrollierten, in einer Kurve dargestellt, aus der die folgende Tabelle abgeleitet ist, welche die Formeln der Hydrate, ihre Prozente an Schwefelsäure, ihr D. und die Erstarrungstemperatur angeben:

Formel	Prozente H_2SO_4	D.	Erstarrungspunkt
H_2SO_4	100	1,842	+ 10,5
H_2SO_4	84,48	1,777	+ 3,5
$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	73,08	1,650	— 70,0
$\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	57,65	1,476	— 40,0
$\text{H}_2\text{SO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$	47,57	1,376	— 50,0
$\text{H}_2\text{SO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$	40,50	1,311	— 65
$\text{H}_2\text{SO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$	35,25	1,268	— 88
$\text{H}_2\text{SO}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$	33,11	1,249	— 75
$\text{H}_2\text{SO}_4 + 11\text{H}_2\text{O}$	31,21	1,233	— 55
$\text{H}_2\text{SO}_4 + 12\text{H}_2\text{O}$	29,52	1,219	— 45
$\text{H}_2\text{SO}_4 + 13\text{H}_2\text{O}$	28,00	1,207	— 40
$\text{H}_2\text{SO}_4 + 14\text{H}_2\text{O}$	26,63	1,196	— 34
$\text{H}_2\text{SO}_4 + 15\text{H}_2\text{O}$	25,39	1,187	— 26,5
$\text{H}_2\text{SO}_4 + 16\text{H}_2\text{O}$	23,22	1,170	— 19
$\text{H}_2\text{SO}_4 + 18\text{H}_2\text{O}$	21,40	1,157	— 17
$\text{H}_2\text{SO}_4 + 20\text{H}_2\text{O}$	17,88	1,129	— 8,5
$\text{H}_2\text{SO}_4 + 25\text{H}_2\text{O}$	9,82	1,067	— 3,5
$\text{H}_2\text{SO}_4 + 50\text{H}_2\text{O}$	6,77	1,045	0,0
$\text{H}_2\text{SO}_4 + 75\text{H}_2\text{O}$	5,16	1,032	+ 2,5
$\text{H}_2\text{SO}_4 + 100\text{H}_2\text{O}$	1,78	1,007	+ 4,5
$\text{H}_2\text{SO}_4 + 300\text{H}_2\text{O}$	0,54	1,001	+ 0,5
$\text{H}_2\text{SO}_4 + 1000\text{H}_2\text{O}$			

(C. r. 119. 642—45. [15/10.*])

SACHSSE.

E. A. Schneider, *Einwirkung des Phosphortrichlorids auf Magnesiumnitrid*. Phosphortrichlorid wurde mit Zuhilfenahme von Stickstoff über das Nitrid geleitet. Bei Rotglut findet eine sehr heftige Rk. statt, und es destilliert eine große Menge VI. 2.

Phosphor ab. Der Röhreninhalt bestand nach beendeter Rk. zum größten Teil aus Magnesiumchlorid u. Phosphor. Nach Auslaugen mit W. hinterblieb ein hellbraunes Pulver, welches reichliche Mengen von Magnesium, Phosphor, Stickstoff und eine geringe Menge Chlor enthielt. Die Möglichkeit der Darst. eines Phosphornitrides auf pyrogenem Wege erscheint diesem Vers. zufolge nicht wahrscheinlich. (Z. anorg. Ch. 7. 538. 30/10. [8/10.])

MEYER.

James Locke, *Über Thoriummetaoxyd und dessen Hydrate*. Das durch Glühen des Thoriumoxalates entstehende Oxyd, welches als Thoriummetaoxyd bezeichnet wird, hielten CLEVE und BAHR für eine besondere Modifikation der gewöhnlichen Thorerde. Die Unters. des Vf. haben dagegen das Resultat ergeben, daß dieses sogen. Metaoxyd der Formel Th_2O_5 entspricht. Beim Glühen des Oxalates wirkt nämlich die Oxalsäure reduzierend, und man erhält dasselbe Oxyd, welches auch beim Erhitzen der Thorerde in Wasserstoffatmosphäre entsteht. Dasselbe charakterisiert sich dadurch, daß es, mit konz. Salzsäure eingedampft und dann mit W. gel., eine schön opaleszierende Fl. giebt. Nach CLEVE entspricht dem Metaoxyd ein Hydroxyd der Zus. $\text{Th}_2\text{O}_4(\text{OH})_2$, welches in Säuren unl. sein soll. BAHR giebt an, daß beim Glühen dieses Hydrates die normale Thorerde entsteht. — Das reine Hydroxyd wurde durch Eindampfen des Metaoxyds mit HCl, Auswaschen des Rückstandes mit derselben Säure zur Entfernung von gebildetem Tetrachlorid und Fällen der opaleszierenden siedenden wss. Lsg. mit NH_3 erhalten. Der so gewonnene Nd. hatte nach dem Auswaschen und Trocknen (im Vakuumexsikkator) die Zus. $\text{Th}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Der Rückstand von der Wasserbestimmung hatte noch alle Eigenschaften des Metaoxyds. Fällt man das Hydroxyd statt bei 100° bei 40°, so enthält es 2 Mol. W. Das bei der Behandlung des geglühten Metaoxyds mit HCl erhaltene Produkt ist stets mit Tetrachlorid verunreinigt und daher zur Analyse nicht wohl verwendbar. Die Prodd., welche beim Eindampfen der opaleszierenden Fl. zur Trockne und beim Fällen derselben mit HCl entstehen, enthalten ebenfalls etwas Cl; am reinsten ist das durch Einw. von HCl auf das mit NH_3 gefällte Metahydroxyd erhaltene Präparat. Alle diese Prodd. sind als identisch zu betrachten, u. ihre Analyse führt auf die Zus. $\text{Th}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Der mit NH_3 gefällte Nd. ist flockig, geht aber bei der Behandlung mit HCl in einen schleimigen Zustand über und giebt nach dem Eintrocknen einen bräunlichen, firnisartigen Rückstand. (Z. anorg. Ch. 7. 345—50. 30/10. [28/9.] Heidelberg. Univ.-Laboratorium.)

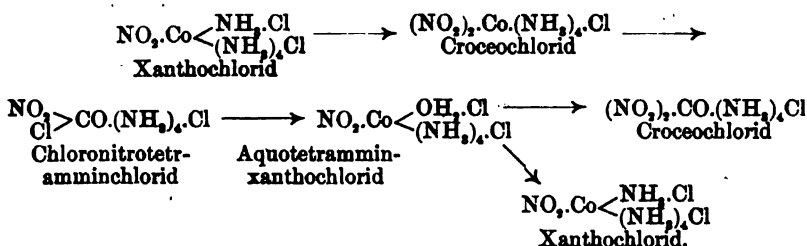
MEYER.

James S. de Benneville, *Einige Legierungen von Eisen mit Molybdän, Wolfram und Chrom als Lösungen betrachtet*. Der Vf. hat seine Versuche (S. 126) über das Verhalten von Legierungen von Eisen mit Wolfram, Molybdän und Chrom gegen verdünnte Silbernitratlsg. und gegen HCl fortgesetzt. Es wurden Legierungen hergestellt, in denen auf 1 Atom Molybdän 3,43—13,80 Atome Eisen kamen. Die nach der Einw. überschüssiger Silbernitratlsg. erhaltenen Rückstände hatten keine bestimmte Zusammensetzung nach einfachen Verhältnissen, sondern enthielten auf 1 Atom Molybdän 1,73—11,10 Atome Eisen. Dabei lieferte eine Legierung der atomistischen Zus. $\text{Fe}_{1,33}\text{Mo}$ einen Rückstand der Zus. $\text{Fe}_{4,13}\text{Mo}$, und eine nahezu gleich zusammengesetzte Legierung $\text{Fe}_{1,27}\text{Mo}$ einen Rückstand der Formel $\text{Fe}_{4,11}\text{Mo}$. Ähnliche schwankende Ergebnisse hatten die Versuche mit Legierungen des Eisens mit Wolfram u. Chrom. An die Mitteilung der Versuchsergebnisse knüpft der Vf. eine kritiklose Besprechung der molekulartheoretischen Vorstellungen über die Eigenschaften von Legierungen u. von Lösungen. Der Vf. ist geneigt, an die Existenz komplexer Verbb. in den Legierungen zu glauben. (Der Einfluß, den die Ggw. des im festen Eisen gelösten fremden Metalls auf die Erniedrigung der Lösungstension des Eisens besitzt, ist vom Vf. nicht in Betracht gezogen worden. Ref.) (J. Amer. Chem. Soc. 18. 735—57. Novbr.)

BODLÄNDER.

S. M. Jörgensen, *Zur Konstitution der Kobalt-, Chrom- und Rhodiumbasen. VI. Mitteilung.* Zur Darst. und Konstitution der Aquotetramminxanthokobaltsalze. Der Ausgangspunkt für die Darst. dieser Salzreihe ist das *Chloronitrotetramminkobaltchlorid* (93. II. 996 ff.). Dasselbe wurde aus einem schwer löslichen Salze erhalten, welches sich bei der Darst. von Triamminkobaltnitrit bildet. Dieses schwer lösliche Salz ist im wesentlichen nichts anderes als *Croceokobaltdiamminkobaltnitrit*. Aus demselben erhält man das *Silberdiamminkobaltnitrit* durch Lösen in Silbernitratlg. u. Zusatz von wenig Essigsäure in prachtvollen, diamantglänzenden, achteitigen Tafeln. Das Chloronitrotetramminkobaltchlorid läßt sich daher auch einfacher und in sehr guter Ausbeute aus dem leicht zugänglichen Croceosulfat gewinnen, indem man dasselbe mit konz. HCl im Wasserbade bis zur lebhaften Gasentwicklung erhitzt und dann stehen läßt. Die Zus. ist die früher angegebene, $(\text{NO}_2)_2\text{Cl}.\text{Co}(\text{NH}_3)_4.\text{Cl}$. Beide Cl-Atome werden durch Silbernitrat gefällt. Die hierauf sich gründende Vermutung, daß das Salz sich beim Lösen unter Wasseraufnahme zu einem entsprechenden Roseosalz, $\text{NO}_2.\text{Co} < \begin{smallmatrix} \text{OH}_2.\text{Cl} \\ (\text{NH}_3)_4 \end{smallmatrix} \text{Cl}$, umwandeln würde, hat sich bei näherer Unters. bestätigt. Alle daraus abgeleiteten Salze enthalten ein Mol. W. Die Rkk. der wss. Lösungen beziehen sich daher nicht auf das ursprüngliche Salz sondern auf das Aquotetramminxanthokobaltchlorid. Daß das wasserfreie Chloronitrochlorid das eine Chloratom am Kobaltatom gebunden hält, ist daraus zu schließen, daß das Salz, mit konz. H_2SO_4 und dann mit HCl behandelt, Praseochlorid liefert. Jedoch zeigt dieses Chloratom insofern andere Eigenschaften als sonst das Purpureochlor, als es nicht nur in wss. Lsg., sondern auch bei gänzlichem Abschlufs von W. (bei Ggw. von absol. A.) von Silbernitrat gefällt wird, also als Ion fungiert, woraus Vf. folgert, daß das eine Chloratom an eine besondere Valenz des Kobaltatoms gebunden sein muß, genau wie die eine Nitrogruppe der Croceosalze. Denn in den Praseosalzen wirkt keines der zwei an Kobalt gebundenen Chloratome als Ion.

Aquotetramminxanthokobaltchlorid, $\text{NO}_2.\text{Co} < \begin{smallmatrix} \text{OH}_2.\text{Cl} \\ (\text{NH}_3)_4 \end{smallmatrix} \text{Cl}$, wird durch Lösen des wasserfreien Salzes in 12 Tln. W. unter Zusatz von etwas Essigs. erhalten. Blanke, rote Krystalltafeln; in k. W. wl.; in h. W. ll.; die h. Lsg. scheidet nach dem Erkalten das wasserfreie Salz ab. Vf. teilt eine größere Reihe von Rkk. der wss. Lsg. des Salzes mit. Beim Schütteln des wasserfreien Chlorides mit Silberoxyd entsteht eine alkalisch reagierende Fl., welche schon in der Kälte NH_3 aus Ammonsalzen austreibt und zweifellos das *Aquotetramminxanthokobalthydrat* enthält. Das Chloronitrotetramminchlorid läßt sich fast quantitativ sowohl in Xanthochlorid (durch Erhitzen mit Salmiak u. NH_3), als auch in Croceonitrat (durch Erhitzen mit Natriumnitrit und Salpetersäure) umwandeln. Man hat demnach folgende Übergänge, welche sämtlich fast quantitativ verlaufen:

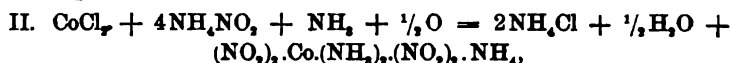


Basisches Chlorid, $\text{NO}_2.\text{Co} < \begin{smallmatrix} \text{OH}_2.\text{OH} \\ (\text{NH}_3)_4 \end{smallmatrix} \text{Cl}$, entsteht beim Stehenlassen des wasserfreien Chlorids mit verd. NH_3 im geschlossenen Gefäß. Tiefzinnberrote Krystalle.

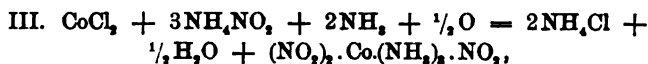
In W. mit gelbroter Farbe u. alkal. Rk. zl. Die Bildung dieses Salzes beweist, daß von den beiden Cl-Atomen im Aquotetramminxanthokobaltchlorid, das eine an der NH_2 -Kette, das andere an dem zweiwertigen Radikal OH_2 gebunden ist, denn nur in letzterem Falle können sich durch Einwirkung von NH_3 basische Salze bilden. — Bromid, $\text{NO}_2 \cdot \text{Co} \cdot \text{OH}_2 \cdot (\text{NH}_3)_4 \text{Br}$, fällt aus der wss. Lsg. des Chlorides mit Bromwasserstoffsäure dunkelzinnberrot. — Nitrat, $\text{NO}_2 \cdot \text{Co} \cdot \text{OH}_2 \cdot (\text{NH}_3)_4 (\text{NO}_3)_2$. Braungelbe, scharf ausgebildete, anscheinend regelmäßige Oktaeder. In k. W. mit brauner Farbe z. wl. — Sulfat, $\text{NO}_2 \cdot \text{Co} \cdot \text{OH}_2 \cdot (\text{NH}_3)_4 \text{SO}_4$, fällt als braungelber, glänzend krystallinischer Nd. In k. W. swl. — Platinchlorürdoppelsalz, $\text{NO}_2 \cdot \text{Co} \cdot \text{OH}_2 \cdot \text{Cl} \cdot (\text{NH}_3)_4 \text{ClPtCl}_4$. Rote Nadeln. — Goldchloriddoppelsalz, $\text{NO}_2 \cdot \text{Co} \cdot \text{OH}_2 \cdot \text{Cl} \cdot (\text{NH}_3)_4 \cdot \text{ClAuCl}_4$. Dunkelrote, kurze, schief abgeschnittene Prismen. — Diamminkobaltnitrit, $\text{NO}_2 \cdot \text{Co} \cdot \text{OH}_2 \cdot (\text{NH}_3)_4 \cdot [(\text{NO}_2)_2 \cdot (\text{NH}_3)_2 \cdot \text{Co} \cdot (\text{NO}_2)_2]$. Orangerote, mikr. Tafeln. — Oxalat, $\text{NO}_2 \cdot \text{Co} \cdot \text{OH}_2 \cdot (\text{NH}_3)_4 \cdot \text{C}_2\text{O}_4$. Feines, orangerotes Krystallpulver.

Zur Darstellung und Konstitution der Dinitrotriamminkobaltsalze. Der Ausgangspunkt für die Darst. dieser Salzreihe ist das *Dinitrotriamminkobaltnitrit*, $(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{Co} \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{NO}_2$, welches Vf. in seiner letzten Abhandlung als Triamminnitrit (93. II. 999) beschrieb, und welches identisch ist mit dem Salze von GIBBS, wogegen es vorläufig zweifelhaft bleibt, ob dasselbe auch mit ERDMANN's Triamminnitrit identisch ist. Die Verb. wird durch Oxydation eines ammoniakalischen Gemenges von Kobaltchlorid, Natriumnitrit und Salmiak dargestellt. Die angewandte Ammoniakmenge ist hierbei von hervorragendem Einfluß auf den Verlauf der Reaktion. Dieselbe kann je nach den Bedingungen in sechs verschiedenen Richtungen verlaufen.

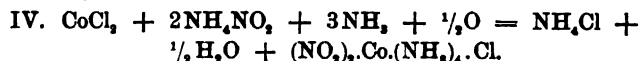
I. $\text{CoCl}_2 + 5\text{NH}_4\text{NO}_2 + \text{HNO}_3 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} = 2\text{NH}_4\text{Cl} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} + \text{Co}(\text{NO}_2)_4(\text{NH}_3)_4$
Ammoniumkobaltdinitrit. Diese Rk. geht, wie schon ERDMANN nachwies, in stark essigsaurer Lsg. vor sich



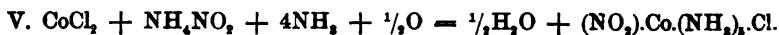
Ammoniumdiamminkobaltnitrit. Die Ausbeute an diesem Salze ist sehr gut, wenn man, statt die Fl. neutral oder schwach essigsauer anzuwenden, zu dem Reaktionsgemenge 5 ccm 20%ig. NH_3 giebt, dann $\frac{1}{2}$ Stunde Luft durch die Fl. saugt und krystallisieren läßt. Als Nebenprodukt wird in geringer Menge Dinitrotriamminnitrit erhalten. Durch Umsetzen des Ammoniumsalzes mit Kaliumacetat wird das K-Salz gewonnen.



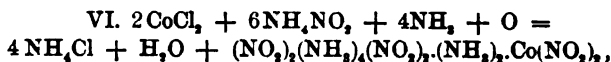
Dinitrotriamminkobaltnitrit. Dieses Salz entsteht neben etwas Croceokobaltdiamminkobaltnitrit, wenn man 12 ccm 20%ig. NH_3 anwendet und während 3 Stunden Luft durch das Gemenge saugt.



Croceokobaltchlorid. Dasselbe entsteht bei Anwendung von 30 ccm 20%ig. NH_3 , wenn man während vier Stunden Luft durch die Fl. saugt.



Xanthokobaltchlorid. Dasselbe bildet sich entsteht bei Verminderung der Menge des Natriumnitrits.



Croceodiamminkobaltnitrit, eine Kombination der Rk. II. und IV., welche eintritt, wenn man das Gemenge von Salmiak, Natriumnitrit und Kobaltchlorid mit 15 ccm NH_3 offen stehen läßt. Dabei bildet sich auch Croceosalz.

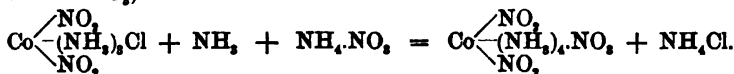
Das Dinitrotriamminnitrit (III.) bildet sich auch bei Anwend. von 100 ccm 20%ig. NH_3 , wenn man 3 Stunden lang Luft durch die Fl. saugt. Ganz rein erhält man es aus Ammoniumdiamminnitrit durch Erwärmen mit Ammoniak auf dem Wasserbade. Arbeitet man in der Kälte, so bildet sich Xanthonitrit, bei nur kurzem Erwärmen Flavonitrit. Daß diese Rkk. sich in der Weise abspielen sollten, daß Ammoniumdiamminnitrit in der Kälte drei, bei kurzem Erwärmen zwei u. bei längerem ein NH_3 aufnimmt, ist unwahrscheinlich. Vf. nimmt deshalb an, daß sich das Xanthodiamminnitrit zuerst in Flavodiamminnitrit und ein Molekül Triamminnitrit und dann das Flavodiamminnitrit wiederum in zwei Moleküle Triamminnitrit zersetzt, so daß als Endergebnis drei Mol. des letzteren resultieren. Während nun die Überführung des Flavosalzes in zwei Mol. Triamminnitrit leicht gelingt, ist die Zers. des Xanthodiamminnitrits in dem obigen Sinne nicht ausführbar, woraus Vf. schließt, daß das bei obigem Prozesse ursprünglich gebildete Salz der labilen Form der Xanthosalze angehört. (93. II. 998.) (Nitritkobaltsalze, besser Isoxanthosalze.) Endlich wird das Triamminkobaltnitrit aus allerlei Dinitrotriamminsalzen durch einfache Doppelzersetzung mit Natriumnitrit faßt quantitativ abgeschieden; diese Darstellungsweise zeigt, daß das Salz einfach als das Nitrit der Dinitrotriamminkobaltreihe aufzufassen ist. Auffallen muß es allerdings, daß dieses Nitrit weit schwerer löslich ist, als die anderen Salze; hieraus wäre zu entnehmen, daß dasselbe

entweder als $\text{Co} \begin{pmatrix} \text{NO}_2 \\ \text{NO}_2 \end{pmatrix} \cdot (\text{NH}_3)_3$ aufzufassen ist, oder daß ihm die doppelte Formel

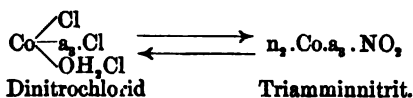
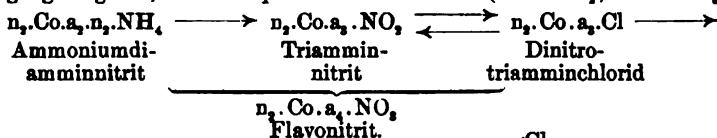
$(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{Co} \cdot (\text{NH}_3)_3 \cdot (\text{NO}_2)_2 \cdot (\text{NH}_3)_3 \cdot \text{Co} \cdot (\text{NO}_2)_2$ zukommt. — Nach allen diesen Erfahrungen ist die früher vom Verfasser für das Triamminnitrit aufgestellte Formel

$\text{Co} \begin{pmatrix} \text{NO}_2 \\ \text{a.NO}_2 \\ \text{a.a.NO}_2 \end{pmatrix}$ ($\text{a} = \text{NH}_3$) unhaltbar geworden und durch die Formel $\text{Co} \begin{pmatrix} \text{NO}_2 \\ \text{NO}_2 \\ \text{a.a.a.NO}_2 \end{pmatrix}$ zu ersetzen.

Dinitrotriamminkobaltchlorid $(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{Co} \cdot (\text{NO}_2)_2 \cdot \text{Cl}$, aus dem Nitrit mit Salzsäure erhalten, bildet schön glänzende, hochrote Tafeln; in k. W. wenig, in h. W. leicht l. Aus der Lsg. scheidet Natriumnitrit das Triamminnitrit aus; mit konz. HCl erwärmt, liefert es Dichrochlorid. Erwärmt man 1 g Dinitrochlorid mit 20 ccm W., 2 g Ammoniumnitrat und etwas NH_3 , so löst es sich; versetzt man nach schnellen Erkalten mit 20 ccm verd. HNO_3 , so scheidet sich Flavokobaltnitrat ab:



Hieraus folgt, daß das Dinitrochlorid, die ihm in der Gleichung gegebene Konstitution haben muß. Auf die nämliche Weise läßt sich auch das Triamminnitrit u. das Ammoniumdiamminnitrit in Flavonitrit überführen, so daß sich folgende Übergänge ergeben, die fast quantitativ verlaufen: ($\text{n} = \text{NO}_2$; $\text{a} = \text{NH}_3$).



Die bei weitem größere Zahl von Salzen dieser Reihe sind ll. und können in festem Zustande wegen der Zersetzlichkeit der Legg. nicht erhalten werden. Isoliert wurden noch das Dinitrotriamminbromid, $(\text{NO}_2)_2\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Br}$, im Aussehen dem Chlorid sehr ähnlich, und das Dinitrotriamminsulfat, $[(\text{NO}_2)_2\text{Co}(\text{NH}_3)_3]_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, flache, bräunlichgelbe, mikroskop. Prismen, in kaltem W. wenig löslich, in heissem W. leicht l.

Einige theoretische Bemerkungen. Vf. diskutiert in diesem Abschnitte die Theorie von WERNER, welche derselbe in seinen drei Abhandlungen (93. II. 16. ibid. 912 mit MIOLATI und 94. II. 357) entwickelt hat. Die durch die Leitungsfähigkeitsbestimmungen bezüglich der Ionenzahlen der Kobalt- und Chromammoniak-salze gewonnenen Ergebnisse sind einfach als Bestätigung der vom Vf. nachgewiesenen Thatsachen zu bezeichnen. Nicht stichhaltig ist WERNER's Ansicht, daß „mit dem Verluste eines Ammoniakmoleküls gleichzeitig Funktionswechsel eines Säurerestes X. eintritt, indem derselbe die Eigenschaft, als Ion zu wirken, verliert.“ Die hieraus sich ergebende Konsequenz, daß in der Verb. $\text{M}(\text{NH}_3)_3\text{X}_3$ überhaupt kein negativer Komplex mehr das Verhalten eines Ions zeigt, ist gerade durch die Eigenschaften der in der vorliegenden Abhandlung beschriebenen Dinitrotriamminsalze widerlegt. Der Bildungsvorgang der Verbb. $\text{M}(\text{NH}_3)_3\text{X}_3$ ist ganz verschieden von demjenigen der Bildung der Purpureosalze aus Luteosalzen, für welche der obige Satz gilt. Weiterhin wendet sich der Vf. gegen die Auffassung von WERNER, es werde bei den Übergängen der verschiedenen Salzreihen ineinander das Ammoniakmolekül durch Säurereste substituiert, sowie gegen die Folgerungen, welche sich aus dieser Auffassung für die Konstitution der Metallammoniakverbb. überhaupt ergeben. Bezüglich der Substitution der Ammoniakgruppen durch W. hält der Vf. WERNER's Auffassung für zu weitgehend und im gewissen Sinne für willkürlich. — Zum Schlusse giebt Vf. einen interessanten Überblick über die zum Teil ziemlich verwickelten Beziehungen, welche zwischen den Reihen der Kobalt-, Chrom- und Rhodiumammoniak-salzen bestehen, sowie über diejenigen Thatsachen, welche die vom Vf. vertretene Auffassung von der Konstitution dieser Verbb. begründen. Diese Deduktion läßt sich im Auszug nicht wiedergeben, da für das Verständnis derselben jede Einzelheit von Wichtigkeit ist. (Z. anorg. Ch. 7. 289—330. 30/10. [2/9.]. Kopenhagen. Lab. d. polyt. Lehranst.) MEYER.

E. A. Schneider, *Zur Kenntnis des kolloidalen Silbers*. Vf. hat die Einw. einer größeren Reihe von organischen Lösungsmitteln auf die Leg. des kolloidalen Silbers in Äthylalkohol beobachtet und festgestellt, ob Koagulation eintrat oder nicht. Gesetzmäßigkeiten konnten dabei bisher nicht entdeckt werden. Eine größere Menge des Organosols, $\text{Ag}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$, wurde mit absolutem Ä. koaguliert, der Nd. durch Dekantieren mit Ä. gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Das trockene Kolloid zeigte einen grünlichen Metallschimmer. Der Glühverlust betrug 4,5%. Beim Erhitzen wurde das Auftreten eines brenzlichsauren Geruches wahrgenommen. In einer mit Wasserdampf gesättigten Atmosphäre nahm es im Laufe von drei Tagen um 15,52% an Gewicht zu. Das durch Ä. gefällte und sodann getrocknete Kolloid löste sich vollkommen in W. (Z. anorg. Ch. 7. 339—40. 30/10. [14/9.]) MEYER.

B. Fischer und B. Grützner, *Zur Kenntnis der Wismutsalze*. II. Mitteilung. (Forts. von 94. I. 342.) Die Methode der Einw. der berechneten Menge Säure auf frisch gefälltes Wismuthydroxyd, welche zur Darst. von basischem Wismutsalicylat und Wismutgallat geführt hatte, wurde auch benutzt, um andere basische Wismut-salze rein darzustellen. Es zeigte sich aber, daß nicht alle Säuren bei gleicher Behandlung die basischen Salze geben, sondern daß der Erfolg von unbekannten Um-

ständen abhängt. Von den *Kresotinsäuren* erwies sich die p-Verb. am reaktionsfähigsten, indem sie mit Wismuthhydroxyd schnell in eine krystallinische Masse der Zus. $C_6H_5 \cdot CH_3 \cdot OH \cdot CO_2 \cdot BiO$ übergeht. Langsamer erfolgt die Bildung des entsprechenden basischen Salzes der m-Kresotinsäure. Dagegen gelang es auch nach andauerndem Erhitzen des Gemenges des Wismuthhydroxyds mit o-Kresotinsäure nicht, eine krystallinische Verb. von konstanter Zus. darzustellen. Ebenso wenig war es möglich, krystallinische oder konstant zusammengesetzte basische Wismutsalze der *Anissäure*, *Benzoesäure* oder *Zimmtsäure* zu erhalten. Als 2 Mol. Wismuthhydroxyd mit 1 Mol. *Weinsäure* u. etwas W. auf dem Wasserbade erhitzt wurden, wurde die M. nach kurzem Erwärmen voluminös und gab nach dem Trocknen ein in 95%igem A. unl., in W. etwas l., leichtes Pulver der Formel $C_4H_4O_6 \cdot 2Bi(OH)_3$. Ein einheitliches saures Salz der Weinsäure liefs sich durch Eindampfen gleicher Mol. Weinsäure und Wismuthhydroxyd nicht darstellen. Die Einw. von einem Mol. HNO_3 in 5%iger wss. Lsg. auf ein Molekül Wismuthhydroxyd ergab nur ein amorphes Pulver mit 86,01—86,37% Bi_2O_3 . Auch durch Einw. der nach der Gleichung:



berechneten Mengen Wismuthhydroxyd auf *neutrales Nitrat* konnte keine einheitliche Substanz erhalten werden. Dagegen wurde einmal, als Wismuthhydroxyd mit HNO_3 in alkoholischer Lsg. zur Rk. gebracht wurden, ein mikrokristallinisches Pulver erhalten, dessen Zus. der Formel $BiONO_3$ nahe kommt. Dasselbe krystallinische Prod. konnte bei Wiederholung des Versuches nicht wieder erhalten werden. — Die beschriebene Methode der Gewinnung von basischen Wismutsalzen ist also nur zur Darst. von salicylsaurem, gallussaurem, p- und m-kresotinsaurem und weinsaurem Wismut zu empfehlen. (Arch. der Pharm. 232. 460—66. 22/10. Breslau.) BODL.

Hermann Fleck und Edgar F. Smith, Über Molybdänamide. Wurde Molybdänylchlorid, MoO_2Cl_2 , in eine gekühlte Lsg. von Natronäthylat gebracht, so trat Rk. ein, und es schied sich $NaCl$ ab. Beim Eindampfen des Filtrates hinterblieb eine pulverige Substanz, welche in 96%igem A. suspendiert wurde, worauf NH_3 -Gas eingeleitet wurde. Der entstehende weisse, flockige Niederschlag war in Wasser löslich und erwies sich als Ammoniummolybdat, $(NH_4)_6Mo_7O_{24} + 4H_2O$. Es wurde ferner Molybdänylchlorid in wasserfreiem Chloroform suspendiert und unter Kühlung NH_3 -Gas eingeleitet. Es resultierte ein schwarzes Prod., aus welchem aber das gebildete Chlorammonium ohne Zers. des entstandenen Amids nicht entfernt werden konnte. Nach der Behandlung der Substanz mit absol. A. blieb ein braunes Prod. zurück, dessen Zus. ungefähr der eines Molybdänylmonamids, $MoO_3(OH)(NH_3)$, entsprach. Bei anderen Darstellungen bildete sich ebenfalls stets zuerst ein schwarzer Nd., welcher wahrscheinlich das Diamid enthält, der aber schnell unter Abgabe von NH_3 in das Monamid übergeht. Liefs man Äthylamin auf Molybdänylchlorid in Chlf. einwirken, so bildete sich eine amorphe Substanz von der Zus. eines Monöäthylamids, $MoO_3(OH)(NH \cdot C_2H_5)$. Wendet man einen Überschufs von Äthylamin an, so entsteht ein nahezu schwarzes Prod., welches allmählich hellere Färbung annimmt. Es ist Molybdänyläthylamid, welches bei der Einw. von Feuchtigkeit unter Entwicklung von Äthylamin in das obige Oxymolybdänyläthylamid übergeht. Letzteres enthielt den Analysen nach $\frac{1}{2}$ Mol. W. — Nach diesen Ergebnissen ist Molybdänylamid außerordentlich zersetzlich; auch das Monamid $<MoO_3(OH) \cdot NH_3>$ geht schnell in molybdänsaures Ammon über. Mit Eintritt der Äthylgruppe gewinnt das Reaktionsprodukt etwas grössere Stabilität, wenngleich auch hier das Diäthylamid noch sehr unbeständig ist. Vff. vergleichen diese Ergebnisse mit dem Verhalten der Oxchloride der anderen Elemente der Gruppe VI. Beim Schwefel existieren die beiden Verbb. $SO_2(NH_3)_2$ und SO_2NH_2 ; Amidoderivate von Selen und

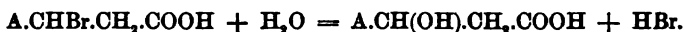
Tellur sind nicht bekannt; Chrom bildet zwar CrO_2Cl_2 , ein eigentliches Amid konnte aber bisher daraus nicht erhalten werden. Das Wolfram bedarf noch näherer experimenteller Prüfung. Uranylchlorid, UO_2Cl_2 , giebt, in äther. Lsg. mit NH_3 -Gas behandelt, die Verb. $\text{UO}_2 \cdot 2\text{NH}_3\text{Cl}_2$ + Äther, wahrscheinlich ein Additionsprodukt (Z. anorg. Ch. 7. 351–57. 30/10. [5/10.] Univ. Pennsylvaniaen.) MEYER.

Organische Chemie.

Rudolf Fittig, *Über ungesättigte Säuren*. Vf. faßt in einem Vortrag vor der Deutschen chemischen Gesellschaft die Resultate seiner zahlreichen Arbeiten über ungesättigte Säuren zusammen. Die α - β -ungesättigten Säuren verbinden sich mit HBr fast nur in der Art, daß β -gebromte Säuren entstehen. Diese Hydrobromide zers. sich mit W. in drei Richtungen; ein Teil der gebromten Säure spaltet nur HBr ab und verwandelt sich in die ungesättigte Säure zurück (A-Alkyl):



Ein anderer Teil tauscht das Brom gegen Hydroxyl aus u. bildet eine Oxyssäure:

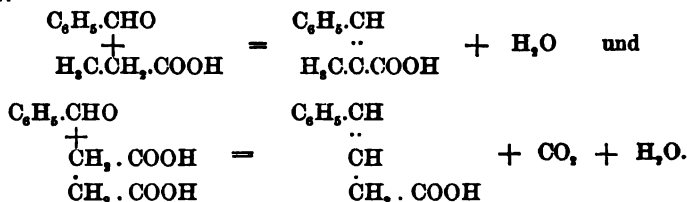


Ein dritter Teil erleidet eine Spaltung in CO_2 , HBr und einen ungesättigten Kohlenwasserstoff:



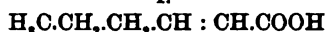
In wss. Lsg. werden die erstgenannten zwei Rkk. zu Hauptreaktionen, in schwach alkal. Lsg. die letztgenannte. Nur die β -Brom- und β -Jodpropionsäure bilden in schwach alkal. Lsg. höchstens Spuren von Äthylen, im übrigen ist die Bildung des ungesättigten KW-stoffes ein Charakteristikum der einbasischen fetten und aromatischen α - β -ungesättigten Säuren. Der Verallgemeinerung dieses Charakteristikums widersprachen im wesentlichen zwei Beobachtungen. Erstens waren von PERKIN aus Benzaldehyd und Propionsäureanhydrid einerseits und aus Benzaldehyd u. Bernsteinsäureanhydrid andererseits, jeweils bei Gegenwart des entsprechenden fettsauren Natriumsalzes, zwei isomere Phenylcrotonsäuren dargestellt worden, deren ersterer PERKIN die Formel $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}:\text{CH}.\text{CH}_2.\text{COOH}$, deren letzterer er die Formel: $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}:\text{CH}.\text{COOH}$

erteilte. Nun bildete aber die mit Hilfe von Propionsäure erhaltene Phenylcrotonsäure über ihr Hydrobromid glatt ein Homologes des Styrols. Vf. schloß daraus, daß die Formeln dieser beiden Phenylcrotonsäuren vertauscht werden mußten, und die Rkk. zwischen Benzaldehyd und Propion-, bzw. Bernsteinsäureanhydrid, abweichend von der Ansicht PERKIN's, im Sinne folgender Gleichungen verlaufen:

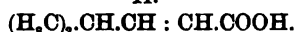


Zweitens widersprach der oben erwähnten Verallgemeinerung das Ergebnis der Kalischmelze der Hydrosorbinsäure und Brenzterebinsäure, nach welcher der ersteren die Formel I., der letzteren die Formel II. zukommen sollte.

I.

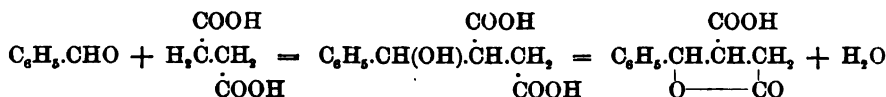


II.



Obwohl nun nach diesen Formeln die letztgenannten Säuren α - β -ungesättigt sein sollten, lieferten ihre Hydrobromide bei der Zers. weder KW-stoffe, noch Oxy-säuren, noch ungesättigte Säuren, vielmehr Laktone. Nun entsteht aus dem Hydrobromid der Allylessigsäure, $\text{H}_2\text{C} : \text{CH}.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{COOH}$, sowohl, als auch durch Reduktion der Lävulinsäure das gleiche Valerolaktone, welchem nach diesen Synthesen zweifellos die Formel $\text{H}_2\text{C}.\text{CH}.\text{CH}_2.\text{CH}_2.$ zukommt; demnach mußte das durch $\text{O} \text{---} \text{CO}$ Hydroxyl ersetzte Bromatom sich in γ -Stellung befunden haben, u. die ungesättigten Säuren, aus denen diese Hydrobromide entstanden sind, mußten β - γ - oder γ - δ -ungesättigt sein.

Zum Studium der β - γ -ungesättigten Säuren eignet sich die oben erwähnte Rk. von PERKIN zwischen Benzaldehyd u. Bernsteinsäureanhydrid. Es stellte sich dabei heraus, daß nicht das Anhydrid, vielmehr das bernsteinsäure Salz mit dem Aldehyd reagiert, und daß bei allen Rkk. statt jeden anderen Anhydrides Essigsäureanhydrid verwendet werden kann. Ferner ergab sich, daß bei niedriger Temperatur die Rk. nicht nach PERKIN's Schema, vielmehr nach der Gleichung:



unter Bildung einer Laktonsäure, der Phenylparakonsäure, verläuft. Endlich wurde festgestellt, daß alle Aldehyde mit den zweibasischen Säuren unter Bildung analoger Parakonsäuren reagieren. Diese Laktonsäuren geben bei der trockenen Destillation

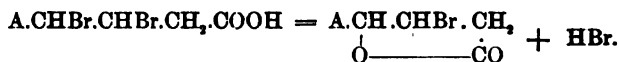
1. neutrale Laktone unter CO_2 -Abspaltung, z. B. $\text{A}.\text{CH}.\text{CH}_2.\text{CH}_2.$ $\text{O} \text{---} \text{CO}$, 2. einbasische un-

gesättigte Säuren gleichfalls unter Abspaltung von CO_2 , z. B. $\text{A}.\text{CH} : \text{CH}.\text{CH}_2.$ COOH

3. zwei der Parakonsäure isomere, ungesättigte, zweibasische Säuren, nämlich Homologe der Ita- und Citrakonsäure, $\text{A}.\text{CH} : \text{C}.\text{CH}_2.$ COOH

Die auf diese Weise gewonnenen einbasischen ungesättigten Säuren wurden als β - γ -ungesättigt angesprochen, ihre Hydrobromide gingen durch W. in Laktone über. Die auf diese Methode mit Hilfe von Propionaldehyd gewonnene Säure erwies sich als identisch mit der Hydrosorbinsäure. Die Schwierigkeit, welche vorhanden war, die Entstehung einer Säure $\text{H}_2\text{C}.\text{CH}_2.\text{CH} : \text{CH}.\text{CH}_2.\text{COOH}$, durch Hydrierung der Sorbinsäure, $\text{H}_2\text{C}.\text{CH} : \text{CH}.\text{CH} : \text{CH}.\text{COOH}$, zu erklären, wurde durch die Entdeckung v. BAEYER's beseitigt, welcher an den Hydroterephtalsäuren und der Hydromuconsäure zeigte, daß die Kette $\text{CH}:\text{CH}.\text{CH}:\text{CH}.\text{COOH}$ bei der Hydrierung in die Kette $\text{CH}_2.\text{CH}:\text{CH}.\text{CH}_2.\text{COOH}$ übergehe. Aus diesen Resultaten ergibt sich, daß die Prodd. der Kalischmelze keinen sicheren Schluß auf die Konstitution der ungesättigten SS. gestatten. Ausßer dem verschiedenen Verhalten ihrer Hydrobromide zeigen die α - β -u. die β - γ -ungesättigten Säuren folgende Verschiedenheiten: Durch Erwärmen mit verd. H_2SO_4 (1 : 1) auf gegen 140° gehen die β - γ -Säuren quantitativ in Laktone über, die α - β -Säuren bleiben dabei unangegriffen. Die Dibromide der α - β -Säuren zerfallen beim Kochen mit W. oder in schwach alkal. Lag, in der Hauptsache in CO_2 und gebromte ungesättigte KW-stoffe. Nebenbei entstehen einfach gebromte ungesättigte Säuren, Bromoxyssäuren u. zuweilen Dioxysäuren. Bei der Zers. der Dibromide der

β - γ -Säuren findet in keiner Phase eine Abspaltung statt; diese Dibromide zerfallen zunächst zu Bromlaktone:



Die Bromlaktone zerfallen mit W. weiter in Oxylaktone A.CH.CH(OH)CH_2

$$\begin{array}{c} \text{O} \quad \quad \quad \text{O} \\ | \quad \quad \quad | \\ \text{O} \text{-----} \text{CO} \end{array}$$

oder in neutrale ungesättigte Laktone A.CH:CH.CH_2

$$\begin{array}{c} \text{O} \quad \quad \quad \text{O} \\ | \quad \quad \quad | \\ \text{O} \text{-----} \text{CO} \end{array}$$

Die Oxylaktone werden

beim Kochen mit Alkalien in die Salze der β - γ -Dioxyssäuren, die ungesättigten Laktone durch Alkalien in γ -Ketonsäuren übergeführt. Bei der Oxydation mit Permanganat in alkal. Lösung endlich gehen beide Arten der ungesättigten Säuren in Dioxyssäuren über. Diejenigen Dioxyssäuren, welche sich von den α - β -ungesättigten Säuren ableiten, sind sehr beständig, diejenigen dagegen, welche von den β - γ -Säuren abstammen, gehen sofort in Oxylaktone über, welche bei langsamer Destillation W. abspalten unter Bildung ungesättigter Laktone. Die letztgenannten ungesättigten u. Oxylaktone sind mit den aus den Dibromiden stammenden identisch. — Da nicht angenommen wird, daß schmelzendes Kali die ungesättigten Säuren an einer anderen Stelle als der doppelten Bindung angreift, greift Vf. auf eine ältere Beobachtung zurück, nach welcher bei der Reduktion der Piperinsäure in stark alkal. Lsg. neben der altbekannten α -Hydrosäure eine zweite β -Hydrosäure entsteht. Ist die Reduktion fl. nicht stark alkal., so entsteht die β -Hydrosäure nicht, dagegen wird die α -Hydrosäure durch Erwärmen mit 10%ig. Natronlauge in die β -Verb. verwandelt. Durch die Oxydationsversuche wird erwiesen, daß die α -Verb. β - γ -ungesättigt, die β -Verb. α - β -ungesättigt ist. Ebenso wie die β - γ -ungesättigte Hydropiperinsäure gehen auch die anderen β - γ -ungesättigten Säuren, speziell die Hydrosorbinsäure, durch 10%ige NaOH in isomere α - β -ungesättigte Säuren über. Diese Rk. ist für die β - γ -ungesättigten Säuren allgemein. Daß in der That hierbei α - β -ungesättigte Säuren und nicht etwa stereomere β - γ -Säuren entstehen, wird an der Propylidenessigsäure erwiesen, welche einerseits durch Umlagerung der β - γ -Pentensäure, andererseits synthetisch aus Propionaldehyd und Malonsäure dargestellt wurde. Es gelingt bei der Umlagerung der β - γ -Säuren in α - β -Säuren durch kochende Natronlauge als Zwischenprodukt β -Oxysäuren zu isolieren, welche für sich mit NaOH gekocht, α - β -ungesättigte Säuren liefern. Da indessen auch die α - β -ungesättigten Säuren durch Natronlauge in β -Oxysäuren und diese zum Teil auch in β - γ -ungesättigte Säuren umgelagert werden, ist der Gang der Rk. nicht ohne weiteres zu erklären. Die β -Oxysäuren gehen übrigens bei der trockenen Dest. gleichfalls in die beiden ungesättigten Säuren über. Die γ - δ -Pentensäure (Allylessigsäure), eine ungesättigte Säure, deren Doppelbindung noch weiter als bei den vorher besprochenen Säuren vom Carboxyl entfernt ist, wird beim Kochen mit NaOH nicht verändert. Die zweibasischen ungesättigten Säuren, Itacon- und Mesakonsäure und ihre Homologen, deren Darst. oben erwähnt wurde, verhalten sich gegen kochende Natronlauge ähnlich. Die einfachsten Säuren verwandeln sich dabei in Mesakonsäure, letztere zum Teil wieder in Itakonsäure, so daß das Endprod., gleichviel von welcher Säure ausgegangen wurde, 75–83% Mesakonsäure und den Rest Itakonsäure enthält. Bei den Homologen dieser Säuren ist die beständigeste und daher das Endprod. die Itakonsäure und neben derselben geringere Mengen der Mesakonsäure. Das Endprod. enthält außerdem stets noch eine vierte isomere Säure, die Atikonsäure, über deren Konstitution endgültige Schlüsse noch nicht feststehen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 2658–83. 29/10. [15/10.*]) FROMM.

Lothar Meyer, Über Acetylen, eine Warnung. Bekanntlich kann man Knallgas u. andere explosive Mischungen von Gasen ohne Gefahr in offenen Glaszylindern

verpuffen. Als aber Vf. kürzlich Acetylen mit Sauerstoff in einem ebenfalls offenen Cylinder verpuffen ließ, wurde das Gefäß in seiner Hand in unzählige Stücke zertrümmert. Es fragt sich nun, welches die Ursache des großen bei der Explosion in einem offenen Gefäß entstehenden Druckes ist. Man könnte zunächst vermuten, daß die Entzündung sich in dem so leicht entzündlichen Acetylen schneller verbreite, als z. B. im Äthylen. Indessen haben, BERTHELOT u. DIXON gefunden, daß die Geschwindigkeit, mit der sich die Explosion im Acetylenknallgas fortpflanzt, nicht erheblich größer ist, als die im Knallgas aus Grubengas oder Äthylen, u. viel kleiner, als die im Wasserstoffknallgas. Die Verbrennungswärme des Acetylens ist kleiner, als die des Äthylens, ein Molekulargewicht Acetylen giebt 310 050 cal. und das entsprechende Gewicht Äthylen 333 350 cal. Berechnet man aber mit den für niedere Temperaturen gefundenen Werten der spezifischen Wärme bei konstantem Druck, für Wasserdampf 0,4805 und für CO₂ 0,2169, die theoretischen Werte der Verbrennungstemperaturen, so erhält man für:

Acetylen 11 180°

Äthylen 9 160°,

also für Acetylen nicht unbedeutend höher. — Bekanntlich aber werden diese hohen Wärmegrade der vorher eintretenden Dissociation wegen gar nicht erreicht. Vf. läßt es also im ganzen dahingestellt, welches der wahre Grund für die so heftige Explosion des Acetylens ist. Zweck seiner Mitteilung ist, davor zu warnen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 2764—65. 59/10. Tübingen.) SACHSSE.

Lothar Meyer, *Über die Darstellung der Paraffine*. Im vorigen Jahre (93. II. 796) hat Vf. mitgeteilt, daß sekundäres Hexyljodid aus Mannit beim Erwärmen mit Aluminiumchlorid nicht das erwartete normale Hexan, sondern Butan lieferte. Die Fortsetzung dieser Unters. durch FRITZ KLUGE hat ergeben, daß nicht die Stellung des Jods den Ort der Spaltung bedingt, sondern diese wesentlich von dem angewandten Wärmegrad abhängt. Je höher die Temperatur, desto weiter geht die Spaltung. Die Temperatur, bei der die Abspaltung von HJ und dessen reduzierende Wirkung beginnt, ist je nach der Natur des Alkoholradikals sehr verschieden. Nachstehende Tabelle giebt eine Übersicht der angestellten Verss.:

Angewandt	Temperatur	Produkt
N-Propyljodid	130°	Propan
Isopropyljodid	145	Propan
N-Butyljodid	140	Butan
Sekundäres Butyljodid	80	Butan
" "	160	Propan
" "	225	Propan
Tertiäres Butyljodid	30	Butan
" "	140	Propan mit wenig Butan
" "	150	Propan
Isoamyljodid	140	Butan
Sekundäres N-Hexyljodid	80	Hexan
" "	90	Hexan mit wenig Butan
" "	128	Butan mit wenig Propan
" "	225	Propan
Sekundäres Oktyljodid	125	Butan

Bei Einhaltung der richtigen Temperatur sind die betreffenden Paraffine in sehr reinem Zustande zu erhalten, so daß die Methode als ausgiebig und bequem empfohlen werden kann. Bemerkenswert ist, daß das Propan jeder weiteren Spaltung selbst bei 225° widersteht. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 2766—67. 29/10.) SACHSSE.

Lothar Meyer, *Die niederen Paraffine: Äthan und Propan*. Auf Vfs. Veranlassung hat AD. HAINLEN die Siedepunkte, Dampfspannung, kritische Temperatur, kritischen Druck und Dichte im flüssigen Zustande für Äthan u. Propan bestimmt. Über einige dieser Verss. hat Vf. schon früher vorläufig berichtet (93. II. 796). Die endgültigen Ergebnisse sind folgende:

Dichte im tropfbaren Zustande.

Temperatur	0°	+6,2°	10,5°	11,5°	15,2°
Dichte des Äthans	0,466	—	0,396	—	—
Dichte des Propans	0,536	0,524	—	0,520	0,515

Die Dampfspannung war für Äthan bei den angegebenen Temperaturen in Atmosphären:

—89,5°	—31°	—20°	—11°	0°	+15°	+34,5°
0,95	11,0	14,5	18,3	23,3	32,3	50

und für Propan:

—37°	—33°	—19°	—15°	—11°	—5°	—2°
1,0	1,8	2,7	3,1	3,6	4,1	4,8
+1°	+5,5°	+12,5°	+22°	+53°	+85°	+102°
5,1	5,9	7,1	9,0	17,0	35,0	48,5

Kritische Daten	Äthan	Propan
Der Meniscus wird undeutlich bei . . .	+32°	+101°
Gas und Flüssigkeit zeigen noch verschiedene Dichte bei	38°	109°
Gas und Fl. sind gleich dicht bei . . .	40°	110°
Die Nebelbildung beim Abkühlen tritt ein bei	34,5°	102°
Bei dieser Temperatur beträgt der Druck	50 Atmosphären	48,5 Atmosphären

(Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 2767—69. 29/10.)

SACHSE.

J. Alfred Wanklyn und W. J. Cooper. *Notiz über eine neue Klasse von Verbindungen der inaktiven Kohlenwasserstoffe*. Beim Vermischen der aus russischem Kerosen erhaltenen KW-stoffe mit Eg. tritt eine erhebliche Temperaturniedrigung ein. Die Vff. erklären dieselbe durch die beim Zerfall der Doppelmoleküle von Essigsäure in einfache auftretende Wärmeabsorption. Daneben glauben die Vff. aber auch, die Bildung einer unbeständigen Verb. zwischen Eg. und KW-stoff annehmen zu dürfen. Sie folgern dies aus der erheblichen Siedepunkterniedrigung der KW-stoffe bei Ggw. von Eg., während Benzol, welches sich beim Mischen mit Eg. wenig abkühlt, eine Siedepunkteerhöhung zeigt. (Chem. News 70. 211—12. 2/11.) BODL.

F. Chancel, *Propylpropylidenamin*. Die Base wurde durch Einw. von Propionaldehyd auf Monopropylamin dargestellt, wobei augenblickliche Rk. und starke Erwärmung eintritt, wenn man nicht gut mit Eis abkühlt. Man kann die Rk. durch die Gleichung ausdrücken:



Die Base ist eine farblose, bewegliche Fl. von sehr unangenehmem ammoniak. Geruch, K. 102°, D₀. 0,84. Sie ist in W. unl. und bläut Lackmus. Durch eine seiner Entstehung entgegengesetzte Rk. hat das Propylidenamin Neigung, W. aufzunehmen

und Propionaldehyd und Propylamin zu geben. Diese Umwandlung erfolgt leicht unter dem Einflusse von Säuren. Sättigt man die Base mit HCl u. vermeidet dabei jede Erhitzung, so hat man mit Platinchlorid keinen Nd. Am anderen Tage findet man aber Krystalle von Propylaminchloroplatinat. Kocht man die mit HCl gesättigte Base, so geht ein Aldehyd über. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] 11. 933 bis 934. 5/10.)

SACHSSE.

F. Chancel, *Propylacetamide*. *Monopropylacetamid*, $\text{CH}_3\text{CO.NH}(\text{C}_2\text{H}_5)$. Man läßt Acetylchlorid auf Monopropylamin einwirken:



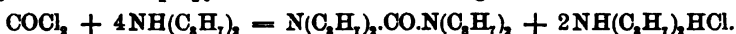
Man muß die sehr lebhaft. Rk. durch Abkühlung mit Eis mäßigen. Das Propylacetamid ist eine etwas sirupartige Fl. von schwachem Geruche, die mit W. mischbar ist. Es sd. bei 222—225° ohne Zers. *Dipropylacetamid*, $\text{CH}_3\text{CO.N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, entsteht durch Einw. von Acetylchlorid auf Dipropylamin. Die Verb. ist eine Fl., die äußerlich der vorigen ähnelt, sie sd. bei 209—210°. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] 11. 934—35. 5/10.)

SACHSSE.

A. Töhl und K. Schultz, *Über die Einwirkung von Schwefelsäure auf Bromthiophene*. Durch konz. H_2SO_4 wird Monobromthiophen zum Teil direkt zu zwei anscheinend isomeren *Monobromthiophensulfosäuren* sulfoniert, ein anderer Teil wird in ein *Dithienylderivat* verwandelt, welches zwar nicht als solches isoliert, aber als Perbromid, F. 257°, identifiziert wurde. Ein dritter Teil des Monobromthiophens wird bei dieser Rk. in *Dibromthiophen* durch Bromübertragung verwandelt. Durch rauch. H_2SO_4 wird Monobromthiophen in nur eine *Monobromthiophensulfosäure* neben mehreren bromierten Dithienylen verwandelt. Durch Einw. konz. H_2SO_4 auf Dibromthiophen entsteht *Tribromthiophen*, F. 29°, neben einem Dithienyl, F. ca. 119°, außerdem zwei *Dibromthiophensulfosäuren* und eine *Monobromthiophensulfosäure*. Durch rauch. H_2SO_4 entsteht aus Dibromthiophen *Tetrabromthiophen*, F. 114°, und Mono-, Di- und Tribromthiophensulfosäuren. Dithienyle wurden hierbei nicht beobachtet. Rauchende H_2SO_4 verwandelt Tribromthiophen hauptsächlich in Tetrabromthiophen, konz. H_2SO_4 in Tetrabromthiophen neben einem Dithienyl. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 2834—39. 29/10. [6/10.]) Rostock. Chem. Univ.-Inst.)

FROMM.

F. Chancel, *Tetrapropylharnstoff*. Diese Verb. entsteht durch Einw. von Kohlenstoffoxychlorid auf Dipropylamin nach der Gleichung:

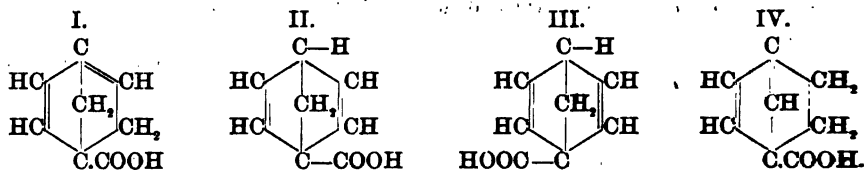


Die Rk. muß durch Abkühlung mit Eis gemäßig. werden. Es ist gut, einen kleinen Überschuss von Dipropylamin anzuwenden u. zuletzt einige Augenblicke zu erhitzen, sonst erhält man gleichzeitig mit dem Tetrapropylharnstoff das Chlorid der Dipropylcarbaminsäure. Dieses Chlorid kann übrigens selbst auf Dipropylamin einwirken u. Tetrapropylharnstoff geben. Dieser Harnstoff ist eine etwas sirupartige Fl. von aromatischem Geruch, der an Minze erinnert. K. 258° ohne Zers., D_4 0,905. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] 11. 935—37. 5/10.)

SACHSSE.

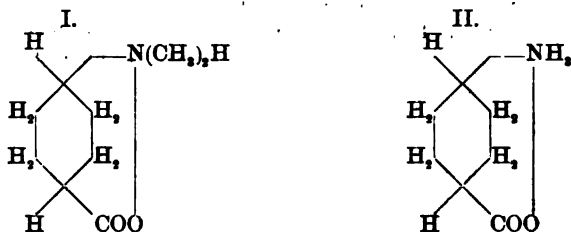
Alfred Einhorn und Richard Willstätter, *Über die isomeren p-Methylendiohydrobenzoesäuren*. $\Delta^{2,4}$ -*p-Methylendiohydrobenzoesäure* (I.), F. 32°, deren Amid bei 125,5° schm. (vgl. S. 365), wird durch wss. NaOH nicht verändert, durch 12-stünd. Kochen mit alkoh. KOH in eine isomere Säure, F. 48—51°, deren Amid bei 104 bis 107° schm., verwandelt. Diese isomere Säure ist identisch mit der von EINHORN u. FRIEDLÄNDER aus den Ecgoninestern dargestellten Methylendiohydrobenzoesäure, F. 55—56°, deren Amid bei 101—102° schm. Wird die $\Delta^{2,4}$ -Säure mit alkoh. KOH 48 Stunden gekocht, so geht sie in eine dritte isomere, flüssige Säure, K_{20} 160°, über, deren Amid bei 90° schm. Was die Konstitution dieser neuen Umlagerungssäuren

anlangt, so sind dieselben entweder stereoisomer und entsprechen dann den beiden Formeln II. und III. der $\Delta^{2,5}$ -Methylendiohydrobenzoesäure, oder sie sind stellungs- isomer, indem die eine der $\Delta^{2,5}$ -Säure (II. oder III.), die andere der *Methintetra-* hydrobenzoesäure (IV.) entspricht.



(Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 2823—29. 29/10. [18/10.] München. Chem. Lab. d. Akad. der Wissensch.)
FROMM.

Alfred Einhorn und Alexander Meyenberg, *Über die Reduktion der p-Dimethylamidobenzoësäure und der p-Amidobenzoësäure*. Bei der Reduktion der p-Dimethylamidobenzoësäure mit Natrium in sd. Amylalkohol entweicht Dimethylamin in Strömen. Als Reduktionsprodukte werden aufgefunden *Hexahydrobenzoësäure*, F. 28°, neben einer ungesättigten Säure (vielleicht Δ^3 -Tetrahydrobenzoësäure) und Valeriansäure. In den Mutterlaugen dieser Verbb. findet sich noch eine Säure, welche über ihren Äthylester isoliert, sich als *Hexahydro-p-dimethylamidobenzoësäure* (I.) erweist. Diese Säure schmilzt bei 99—100°, erstarrt bei 130° und schmilzt abermals bei 218—220°, sie enthält anscheinend 2½ Mol. Krystallwasser und gehört wegen ihrer neutralen Rk. in die Klasse der Betaïne. Bei der Reduktion der p-Amidobenzoësäure entstehen analog, Valeriansäure, eine ungesättigte Säure, Hexahydrobenzoësäure und *Hexahydro-p-amidobenzoësäure* (II.), F. 303—304°, welche gleichfalls als betaïnartige Verbb. aufgefaßt wird.



(Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 2829—34. 29/10. 18/10. München. Lab. der Kgl. Akad. der Wissensch.)
FROMM.

E. Baumann und S. Fränkel, *Synthese der Homogentisinsäure*. Der Nachweis der Konstitution der Homogentisinsäure beruht im wesentlichen darauf, daß diese Säure beim Schmelzen mit Ätzkali, Hydrochinon und Gentisinsäure liefert, und daß sie sehr leicht ein Laktone bildet. Durch dieses Verhalten ist die Gegenwart der Seitenkette $-\text{CH}_2-\text{COOH}$ und ihre o-Stellung zu einer der beiden Hydroxylgruppen bewiesen. Es mußte nun erwünscht sein, diese Beweisführung auch durch die Synthese der Homogentisinsäure zu bestätigen. Der Weg, den Vff. dazu einschlugen, ist folgender: Der nach der Methode von TIEMANN u. REIMER dargestellte Gentisinaldehyd wurde in den Dimethylgentisinaldehyd übergeführt, der zum Alkohol reduziert wurde. Aus dem Alkohol wurde das Chlorid und aus diesem das Cyanid gebildet; dieses lieferte dann beim Verseifen die Dimethylhomogentisinsäure, aus welcher das Laktone der Homogentisinsäure und die Homogentisinsäure selbst erhalten wurde. *Dimethylgentisinalkohol*, $\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, CH_2OH . Derselbe sd. unter gewöhnlichem Drucke unzers. bei 278—279° u. stellt eine fast farblose, das Licht stark

brechende, in W. unl. Fl. dar, die bei starker Abkühlung (-25°) nur dickflüssig wird, ohne zu erstarren. Er ist fast geruchlos und mit Wasserdämpfen nicht flüchtig. *Dimethylgentisinchlorid*, $C_6H_5.OH.OH.CH_2Cl^2$. Trägt man in die k. Lsg. des Alkohols in Bzl. die berechnete Menge Phosphorpentachlorid, so erhält man das Chlorid fast quantitativ. Das Chlorid krystallisiert in langen Prismen, die bei $72-73^{\circ}$ schm. Es ist ausgezeichnet durch die Leichtigkeit, mit der es HCl abspaltet unter Bildung kompliziert zus. Prodd. Diese Zers. erfolgt schon beim Erwärmen des Chlorids bei Wasserbadtemperatur. *Dimethylhomogentisinsäure*, $C_6H_5.OCH_2.OCH_2.CH_2.COOH^5$. Die Umwandlung des Chlorids in das Cyanid gelingt wegen der leichten Zersetzbarkeit des Chlorids nicht auf gewöhnlichem Wege. Im unreinen Zustande und mit wenig befriedigender Ausbeute wurde das Cyanid erhalten, als eine Lsg. des Chlorids in A. mit einer Lsg. von Cyankalium in wenig W. drei Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen blieb. Die anfangs fast klare Fl. schied Krystalle von KCl ab. Als die Abscheidung beendet schien, wurde die Fl. mit Ä. ausgezogen. Beim Verdunsten desselben blieb eine dunkelgefärbte, dickflüssige Substanz zurück, die das Cyanid neben anderen Prodd. enthielt. Das unreine Prod. wurde nun durch Verseifen mit alkoh. Kali zers. Man erhielt zuletzt lange Nadeln, die bei 124° schm. u. in allen Eigenschaften durchaus übereinstimmten mit der von WOLKOW und BAUMANN aus der Homogentisinsäure des Alkaptonharns dargestellte Säure. Mit derselben hatte sie auch die leichte Entstehung eines Mononitroderivats, $C_6H_5.NO_2.OCH_2.OCH_2.CH_2.OH$, gemeinsam. Damit ist auch die Konstitution der Säure des Alkaptonharns durch den synthetischen Vers. bestätigt worden.

Vf. hat indes auch die Homogentisinsäure selbst dargestellt, indem er seine Dimethylhomogentisinsäure mit amorphem Phosphor und rauchender HJ erhitzte. Dabei wurden Krystalle erhalten, welche die Eigenschaften des Laktons der Homogentisinsäure zeigten. Dasselbe liefs sich in die Homogentisinsäure selbst verwandeln. (Zeitschr. physiol. Chem. 20. 219—24. 18/10. Freiburg i. B.) SACHSSE.

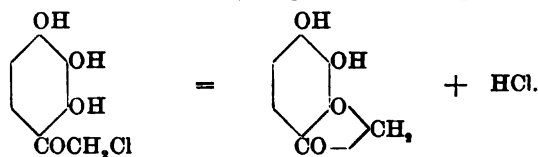
P. Cazeneuve, *Triacetylglussäure*. HUGO SCHIFF hatte gegen BIÉTRIX bezüglich dieses Gegenstandes eine Prioritätsreklamation gerichtet (S. 519). Darauf antwortet nun Vf., dessen Schüler BIÉTRIX ist. Vf. erklärt, dafs es die Hauptabsicht von BIÉTRIX gewesen sei, die Existenz einer Tetracetylglussäure (NACHBAUR) zu widerlegen, die auch noch in der letzten Auflage von BEILSTEIN zu finden ist. (Bull. Soc. Chim. Paris (3.) 11. 937. 5/10.) SACHSSE.

P. Sisley, *Triacetylglussäure*. Vf. ist ebensowohl wie BIÉTRIX von der in dem vorigen Referate erwähnten Reklamation von SCHIFF betroffen. Nachdem Vf. in die Originalarbeit SCHIFF's Einsicht genommen, mufs er die vollständige Gerechtigkeit der Reklamation anerkennen, was die Darstellung des Triacetylglussäureäthers anlangt. (Bull. Soc. Chim. Paris (3.) 11. 938—39. 5/10.) SACHSSE.

Victor Vaillant, *Einwirkung von Schwefelchlorür auf die Cupriderivate des Acetylacetons und Benzoylacetons*. Vf. liefs auf das in Chlf. gelöste Kupferacetylacetonat tropfenweises Schwefelchlorür, ebenfalls in Chlf. gelöst, einwirken, bis die ursprüngliche blaue Färbung der Fl. vollständig verschwunden war. Dabei hatte sich ein reichlicher Nd. von Kupferchlorür und ein Absatz von Schwefel gebildet. Die Fl. giebt beim Verdampfen schöne Krystalle, während die Mutterlauge ein rotbraunes Öl von stechendem Geruch enthalten, der an chloriertes Acetylaceton erinnert. Die Analyse der Krystalle ergab Zahlen, die der Formel $C_{10}H_{11}S_2O_4$ entsprachen. Die Krystalle sind orthorhombisch, stark doppelbrechend, der F. ist 90 bis 91° . Die Na.-Verb. dieser Substanz ist $C_{10}H_{11}Na_2S_2O_4$. Auch eine Cu-Verb. kann man erhalten, indem man Cu-Acetat mit einer äther. Lsg. der Verb. schüttelt. Die Cu-Verb. krystallisiert schwierig in dunkelgrünen Krystallen. Ihre Formel ist $C_{10}H_{11}CuS_2O_4.4H_2O$, doch kann sich das Krystallwasser auch noch in anderen Ver-

hältnissen verbinden. Löst man Schwefelchlorür auf Cu-Benzoylacetone einwirken, so erhält man das *Dithiobenzoylacetone*, gemischt mit einem braunen, klebrigen Öl. Das Dithiobenzoylacetone krystallisiert ebenfalls orthorhombisch, wie das vorhin beschriebene *Dithioacetylacetone*. (C. r. 119. 647—50. [15/10^o.]) SACHSSE

M. Nencki, *Über die Stellung der Seitenketten in den Ketonen aus Pyrogallol*. Den zwei stellungsisomeren Carbonsäuren des Pyrogallols, der Gallussäure und der Pyrogallolcarbonsäure, entsprechen zwei isomere Gallacetophenone. In der vorangehenden Mitteilung hat Vf. für das von ihm dargestellte Gallacetophenon das Acetyl als dem Hydroxyl benachbart angenommen. Vf. hat nun zwei Thatsachen ermittelt, die dafür sprechen, daß sowohl in dem Gallacetophenon, dem Chlorgallacetophenon, als auch dem Gallobenzophenon (Trioxibenzophenon aus Pyrogallol u. Benzoesäure, die Seitenketten dem Hydroxyl benachbart sind, d. h. die gleiche Stellung einnehmen, wie das Carboxyl in der Pyrogallolcarbonsäure. Die zuerst von SENNHOFER und BRUNNER dargestellte Pyrogallolcarbonsäure giebt, in k. konz. Schwefelsäure gelöst, mit Spuren von Salpetersäure eine charakteristische violette Färbung. Die gleiche Rk. giebt das Gallacetophenon, das Chlorgallacetophenon und das Gallobenzophenon. Die zweite Thatsache, die dafür spricht, daß in den genannten Ketonen das Säureradikal die dem Hydroxyl benachbarte Stellung einnimmt, ist das Verhalten des Chlorgallacetophenons beim Kochen mit Ca-Carbonat. Unter Abspaltung von HCl geht das Chlorketon in das Anhydroglykogallol über, entsprechend der Gleichung:



Chloracetyropyrocatechon, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})^1(\text{OH})^2(\text{COCH}_2\text{Cl})^4$, in dem das Chloracetyl die p-m-Stellung zu den Hydroxylen einnimmt, giebt keine dem Anhydroglykogallol entsprechende Verbindung, offenbar weil die Chloracetylgruppe zu keinem der beiden Hydroxyle in der o-Stellung sich befindet. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 2737 bis 2738. 29/10. Petersburg.) SACHSSE

K. A. Hofmann, *Das Thioanilin von Merx und Weith mit dem Schmp. 105° und ein neues Isomeres*. F. KRAFFT (74. 311) hat durch Entamidieren des Thioanilins F. 105°, wobei Phenylsulfid entsteht, erwiesen, daß es als Diamidophenylsulfid aufzufassen ist. Über Stellung der Amidgruppe sowie über Isomere dieses Körpers, deren drei bei Annahme symmetrischer Stellung der Amidgruppen zum bindenden Schwefelatom zu erwarten waren, sind noch keine sicheren Kenntnisse erlangt worden, da das von ROORDA SMIT (75. 805) als isomeres Thioanilin betrachtete Prod. zweifelhafter Natur ist. Vf. sucht, die Konstitution des Thioanilins und die fehlenden Isomeren zu finden. Orthostellung der $-\text{NH}_2$ zum S vorausgesetzt, muß durch NH_3 -Abspaltung Thiodiphenylamin erhalten werden. Dies ist der Fall; doch ist dies nicht beweisend, da das S-Atom im Thioanilin F. 105° sowie in dem unten beschriebenen F. 85° seine Stellung zum $-\text{NH}_2$ ändern kann, z. B. durch Erhitzen mit Anilin u. etwas Anilin-HCl auf 170°. Vf. gelingt auf anderem Wege der Beweis der Orthostellung, indem er als erstes Prod. der Einw. von S auf Anilin o-Diamidophenyldisulfid isoliert. Dieser Körper ist in dem harzigen bei Darst. von Thioanilin durch Kochen von Anilin mit S erhaltenen Nebenprodukt enthalten, von MERZ u. WEITH fälschlich für geschwefeltes Thioanilin ($\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{S}_2$)₂ gehalten. Zur bequemen Darstellung des o-Diamidophenyldisulfids werden 100 g Anilin und 35 g S 12 Stunden auf 170—180° erhitzt, mit W.-Dampf überschüssiges Anilin abgeblasen, der Rückstand mit 400 ccm 8%iger HCl

digert, nach dem Abkühlen filtriert, die Leg. der Chlorhydrate bei 100° zur Trockne gebracht, mit 400 ccm h. W. eine Spur mit gebildetes Thioanilin ausgezogen u. der Rückstand aus 5% HCl-haltigem h. A. umkrystallisiert. Aus mehrmals umkrystallisiertem Chlorhydrat abgeschieden, krystallisiert die Base aus 50%igem A. in hellgelben, prachtvoll irisierenden, sechseitigen, stark gestreiften Platten, bei langsamer Abscheidung in langen Nadeln, F. 93°. Analyse und Molekulargewichtsbestimmung ergeben die Formel $C_{11}H_{11}N_2S_2$. Die Leg. in Spiritus wird durch HCl und etwas PbO , intensiv gelbstichig-rot gefärbt. Die Diazoverb. dieses Körpers nach GATTERMANN's Methode mit Cu zersetzt, gab Phenylsulfhydrat. Die Leg. der Base in Ä. scheidet beim Stehen an der Luft Phenyldisulfid, F. 60°, ab. Wird in die erwärmte salzsaure Lösung des Chlorhydrates H_2S eingeleitet, so wird unter S-Abscheidung Amidothiophenol gebildet. Mit Benzoylchlorid giebt dieses das Benzenylderivat, F. 113°, in alkoh. Leg. mit Nitrosodimethylanilinchlorhydrat gekocht einen blau-violetten Farbstoff und dieser 2 Stunden mit H_2SO_4 auf 100° erhitzt eine in W. intensiv rotstichig-blau l. Sulfosäure. Es entsteht also beim Erhitzen von $C_6H_5NH_2$ mit S vor dem Thioanilin sicher o-Diamidophenylsulfid $2C_6H_5NH_2 + 3S = H_2NC_6H_4SSC_6H_5NH_2 + H_2S$. Dieses mit Anilin unter allmählichem Zusatz von etwas mehr als 1 Mol. PbO 1½ Stunden auf 170—180° erhitzt, liefert das Thioanilin, F. 105°. Da Umlagerung hierbei nicht anzunehmen, so muß hiernach diese Verb. als o-Diamidophenylsulfid aufgefaßt werden.

In analoger Weise bilden sich *p*-Diamidophenylsulfid u. *p*-Thioanilin in einer Reaktion. 100 g Anilin werden mit 50 g Anilin-HCl u. 45 g S 6—7 Stunden auf 175° erhitzt. Das Prod. enthält vorwiegend *p*-Diamidophenylsulfid, daneben eine Base $C_{11}H_{11}N_2S_2$ und etwas Thiodiphenylamin. Wird zu hoch erhitzt, so entsteht vorwiegend die letzte Verb. Das alkalisch gemachte Reaktionsprod. wird mit Wasserdampf abgeblasen, mit 700 ccm 4%iger HCl auf dem Wasserbad 1 Stunde digeriert, die trübe Leg. dekantiert und die HCl zur Hälfte abgestumpft. Ausgeschiedenes Harz wird abfiltriert u. das Filtrat mit Alkali gefällt. Das harzartig erhaltene neue Thioanilin wird in A. gelöst durch Zusatz von ½ Vol. 36%iger HCl in das Chlorhydrat übergeführt, durch Umkrystallisieren aus HCl-haltigem A. gereinigt. Das Chlorhydrat, $C_{11}H_{11}N_2S_2Cl_2$, ein mikrokristallines Pulver oder lange, verfilzende Nadeln, wird in HCl-haltigem A. durch PbO , grün, dann intensiv blau gefärbt; mit viel rauchender H_2SO_4 auf 100° erhitzt, giebt es smaragdgrüne Leg., beim Eingießen in viel W. wird diese intensiv violettrot, dann mit NaOH übersättigt gelbrot. Zwei Stunden auf 150° erhitzt, giebt sie ein in NaOH-Lauge rotstichig-blau l. Sulfoprod. Die Base, aus reinstem Chlorhydrat abgeschieden, krystallisiert aus h. W. in glänzenden Nadeln, aus 50%igem A. in großen, irisierenden Plättchen, für beide Formen F. 85,5°. Analyse und Molekulargewichtsbestimmung geben die Formel $C_{11}H_{11}N_2S_2$. Nach GATTERMANN entamidiert, liefert die Verb. Phenylsulfid. Es liegt also ein vom Thioanilin, F. 105°, verschiedenes Diamidophenylsulfid vor. Das Sulfat dieser neuen Base ist ll. in W., das Pikrat ll. in A., kugelig vereinte, gelbe Nadeln. Pt- u. Au-Salze des Chlorhydrates lassen sich nicht darstellen, da durch Pt- u. Au-Salze Oxydation bewirkt wird. Bei Dest. des Chlorhydrates zersetzt sich die Verb. in HCl, NH_3 , $C_6H_5NH_2$ u. Harz. Gleiche Zersetzung erfolgt bei Erhitzen mit 15%iger HCl auf 180—190°. Destillation der freien Base giebt $C_6H_5NH_2$, H_2S und Harz, aber kein Thiodiphenylamin. *Benzoylderivat*, mikrokristallines Pulver, F. 234°, während die entsprechende Verbindung des o-Diamidophenylsulfids F. 225° zeigt. Diacetyl-derivat, federförmige Nadeln, F. 185°, das der o-Verbindung F. 213—215°. Bei Oxydation mit $KMnO_4$ konnte kein krystallisiertes Sulfon erhalten werden. Der aus dem Filtrat vom MnO_2 erhaltene Körper, mit rauchender H_2SO_4 auf 150—160° erhitzt, giebt unter Spaltung Sulfanilsäure, wodurch Parastellung der Amidgruppen wahrscheinlich gemacht wird. Erwiesen wird dies durch den Zusammenhang mit

dem *p*-Diamidophenyldisulfid, welches wie folgt dargestellt wird: 100 g Anilin werden mit 50 g 36%iger HCl und 35 g S im Kolben ohne Kühler vorsichtig erhitzt, so daß binnen 3 Stunden die Temperatur auf 150° steigt, dann mit Kühler 6 Stunden in gelindem Sieden erhalten. Steigert man nun noch ohne Kühler auf 180°, so verschwindet das Disulfid unter Bildung des *p*-Thioanilins. Das erhaltene Prod. wird wie bei *p*-Thioanilin verarbeitet. Es resultiert das Chlorhydrat, $C_{11}H_{11}N_2S_2Cl$, lange, farblose, seidenglänzende Nadeln, die alkoh. *Lsg.* wird durch PbO , intensiv kirschrot. Die farblose Lösung in konzentrierter H_2SO_4 färbt sich beim Erhitzen violett, dann mit NaOH-Lauge übersättigt violettrot. Die Base ist swl. in W., aus Ä. oder verd. A. krystallisiert sie in langen, farblosen Nadeln, F. 80°. Analyse und Molekulargewichtsbestimmung ergaben die Formel $C_{11}H_{11}N_2S_2$. Aus der Diazoverb. wurde nach erwähntem Verf. Thiophenol erhalten. Beim Stehen der ätherischen *Lsg.* an der Luft schied sich das Disulfid, F. 59,5°, ab. H_2S in die erwärmte *Lsg.* des Chlorhydrates in verd. HCl eingeleitet, führt die Base in das Amidophenylmerkaptan über, welches mit Eisessig und Essigsäureanhydrid ein Acetylderivat in langen Nadeln, F. 182°, liefert. Mit Nitrosodimethylanilinchlorhydrat in A. gekocht, gab dieses Amidothiophenol keine Färbung; die *o*- und *m*-Verb. geben violette Farbstoffe. Wird die Lösung in Eisessig mit $KMnO_4$ oxydiert und das Oxydationsprod. mit H_2SO_4 auf 100° erhitzt, so entsteht Sulfanilsäure. Diese Base mit F. 80° ist demnach *p*-Diamidophenyldisulfid. Nach SANDMEYER's Rk. wird daraus *p*-Bromthiophenol, F. 73°, erhalten. Das Acetylderivat des *p*-Diamidophenyldisulfids wurde erhalten in glänzenden Plättchen, F. 205°, giebt in HCl-haltigem A. mit PbO , keine Färbung. Vf. stellte auch nach LEUCKART's Methode (90. I. 758) aus *p*-Nitrilanilin das *p*-Amidothiophenol, das zugehörige Disulfid und Acetylderivat dar und fand sie identisch mit seinen *p*-Verb., wodurch auch der synthetische Beweis für die Parastellung des NH_2 in dem Thioanilin, F. 85,5°, erbracht ist. Schlufsergebnis: S tritt bei Einwirkung auf freies Anilin in Orthostellung zum NH_2 , wobei erst *o*-Diamidophenyldisulfid, dann *o*-Diamidophenylsulfid, das Thioanilin, F. 105°, entsteht; bei Gegenwart von HCl hingegen werden *p*-Diamidophenyldisulfid, dann *p*-Diamidophenylsulfid, das Thioanilin, F. 85,5°, gebildet. — Es wird noch angeschlossen eine Trennungsmethode der beiden *p*-Verb. beruhend auf der Leichtlöslichkeit des Sulfates des Monosulfids in W. Über einen weiteren neuen Körper, der neben Thiodiphenylamin entsteht, wenn bei Darstellung des *p*-Thioanilins die Temperatur auf 190–195° gesteigert wird, will Vf. baldigst seine bereits abgeschlossene Untersuchung mitteilen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 2807–16. 19/10. Chem. Labor. d. Akad. d. Wissenschaften. München.)

SCHMITZ-DUMONT.

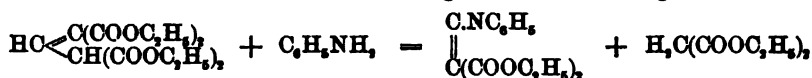
Otto Fischer, Zur Kenntnis der Orthodiamine. (Fortsetzung von 93. I. 525.) *β*-Phenyl-*o*-naphthylendiamin, bearbeitet von A. STOEY. *β*-Phenyl-naphthylharnstoff. 2 Mol. Diamin werden in absol. A. gelöst und mit 1 Mol. Phosgen in Benzollösung versetzt. Es scheidet sich ein Krystallbrei ab, der neben salzsaurem Diamin den Harnstoff enthält. Der Phenyl-naphthylharnstoff, $C_{17}H_{15}N_3O$, bildet farbl. Prismen, die bei 238° schm. Die *Lsg.* in Bzl. fluoresziert bläulich. *N*-Phenyl-naphthimidazol-*β*-phenyl-*o*-carbonsäure. Durch Einw. des Diamins auf Phtalsäureanhydrid, farblose Prismen, die bei 260° schm. und die Formel $C_{17}H_{15}N_3O_2$ haben. Die Verbindung ist gleichzeitig Säure und Base. Vf. beschreibt das Kalksalz, das Hydrochlorat und das Pikrat. *N*-Phenyl-naphthimidazol-*β*-propionsäure. Durch Erwärmung von Bernsteinsäureanhydrid mit dem Diamin. Schwach rötlich gefärbte, tafelförmige Krystalle. F. 180–181°. Die *Lsg.* in Bzl. fluoresziert prachtvoll blau. Gleichzeitig Säure und Base. Formel $C_{19}H_{17}N_3O_2$. Kondensationsprodukt des α -Äthyl-*β*-phenyl-naphthylendiamins. Dasselbe ist schon von E. FRANK (in der oben zitierten Abhandlung) beschrieben. Kocht man dieses Diamin mehrere Stunden mit Schwefelkohlenstoff, so erhält man einen Sulfharnstoff $C_{17}H_{15}N_3S$, weiße Prismen, die erst

über 300° schmelzen. Kondensiert man das Diamin mit Ameisensäure in Gegenwart von Chlorzink, so erhält man lange, weiße Nadeln, F. 161°, die Vf. für ein Naphtimidoazolderivat hält. Zus. entsprechend $C_{10}H_{10}N_2O$. Interessant ist, daß diese Formylverb. auch bei der Einwirkung von Chloral auf α -Äthyl- β -phenylnaphtyldiamin entsteht.

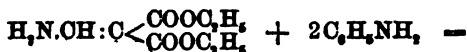
p-Tolynaphtyldiamin, bearbeitet von HERMANN FRITZWEILER. Einige Abkömmlinge dieses Diamins hat schon E. KÜBEL (92. II. 709) dargestellt. Destilliert man das Diamin mit Bleioxyd, so erhält man ein dunkelgelbes Destillat, das, aus A. umkrystallisiert, citrongelbe Nadeln, F. 169°, liefert. Die Analyse läßt die Substanz als Tolunaphtazin erscheinen, identisch mit dem von WITT (Ber. 20. 578) auf anderem Wege erhaltenen Prod. Einw. von Formaldehyd auf das Diamin. Man erhält ein krystallinisches Pulver, das bei ca. 200° schm. Vf. hält dasselbe für das einfache N-p-Tolynaphtimidazol. *Sym. Äthyl-p-tolyl-o-naphtyldiamin*. Man erhitzt das Tolynaphtyldiamin mit Bromäthyl. Man erhält die Base als farblose, glänzende Nadeln vom F. 68°. Formel: $C_{18}H_{20}N_2$. Die Base giebt ein bei 138° schm., in gelben Nadeln krystallisierendes Mononitrosoamin. Sie ist also sekundär. α N-Äthyl- β N-p-tolyldihydronaphtimidazol. Dieses Prod. erhält man durch Eingießen von Formaldehyd in die ad. alkoh. Lsg. der Base als farbloses Öl, das bald krystallinisch erstarrt. Durch Umkrystallisieren aus A. u. Bzl. erhält man weiße Prismen, F. 175 bis 178°. Die Lsgg. zeigen schwach blaue Fluoreszenz. Die Substanz ist sehr beständig u. konnte z. B. mit verd. Schwefelsäure bei 150° unter Druck nicht gespalten werden. α -Benzyl- β -tolynaphtyldiamin. Man läßt auf Tolyl-o-naphtyldiamin die molekulare Menge Benzylchlorid einwirken. Die Base krystallisiert aus A. in derben, schwach gelb gefärbten Prismen, F. 157°. Zus.: $C_{24}H_{24}N_2$. *Acetylbenzyltolynaphtyldiamin*. Man kocht die vorige Base mit Essigsäureanhydrid u. Na-Acetat. Farblose Tafeln, die bei 162° schm., $C_{26}H_{26}N_2O$. α N-Benzyl- β N-tolyldihydronaphtimidazol. Man trägt in die ad. Lösung der Benzylbase in A. Formaldehyd in geringem Überschuß ein. Weiße Prismen, F. 125°, $C_{28}H_{28}N_2$.

o-Amidoparaditolylamin, bearbeitet von OSKAR JONAS. Das Verhalten dieses Diamins gegen einige Aldehyde, Essigsäureanhydrid, sowie bei Oxydationen ist früher (93. I. 525) mitgeteilt worden. Mit Benzaldehyd entsteht zunächst ein Kondensationsprodukt unter Austritt von W., das aber leicht zwei H-Atome durch Oxydation verliert und in die Anhydrobase von LELLMANN, F. 165—166°, übergeht. Die Anhydrobase entsteht aber auch sehr leicht, wenn man auf o-Amidoditolylamin Benzoylchlorid einwirken läßt. Einw. von Phtalsäureanhydrid auf Amidoditolylamin. Das Prod. besteht aus einem Körper, $C_{22}H_{18}N_2O_2$. Mit Bernsteinsäureanhydrid erhält man $C_{28}H_{22}N_2O_4$. Durch Oxydation des o-Amidoditolylamins mit Bleioxyd entsteht die Base $C_{24}H_{22}N_2$. Der Vorgang ist analog der Bildung von Phenacin aus o-Amidodiphenylamin. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 2773—81. 29/10. Erlangen.) SACHSE.

S. Ruhemann und R. S. Morrell, *Über den Aminoäthylendicarbonsäureester*. (Vgl. 94. I. 1024.) Anilin spaltet analog dem Ammoniak den Dicarboxyglutakonsäureester an der Stelle der einfachen Bindung nach der Gleichung:

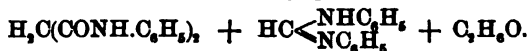


in Äthylmalonat und *Anilinoäthylendicarbonsäureester*, F. 48—49°. Auf Aminoäthylendicarbonsäureester wirkt Anilin nach folgender Gleichung unter Bildung eines Monoanilids, F. 118° (nach BAND 117°, Inaug. Diss. Leipzig 1894)

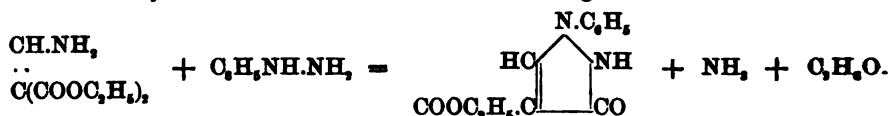




Der Überschuss des vorhandenen Anilins spaltet das Monoanilid weiter in Malon-dianilid, F. 224—225°, und Diphenylformamidin, F. 138°, nach der Gleichung:



Wird das Reaktionsprod. mit Dampf destilliert, so tritt statt des Diphenylformamidins sein hydrolytisches Derivat, nämlich Formanilid auf. — Phenylhydrazin wirkt auf Aminoäthylendicarbonsäureester nach der Gleichung:

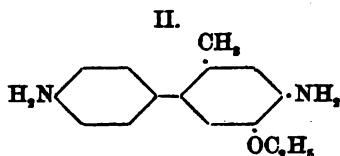
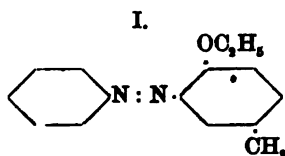


unter Bildung des in Ä. unl. Ammoniumsalzes des Phenylisopyrazolencarbonsäureesters. Analog wirkt Hydrazinhydrat, hierbei entsteht ein Hydrazinsalz, F. 158°, aus dessen Lsg. HCl den *Isopyrazolencarbonsäureester*, F. 180—181°, fällt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 2743—47. 29/10. [11/10.] Cambridge, Gonville und Caius College.) FROMM.

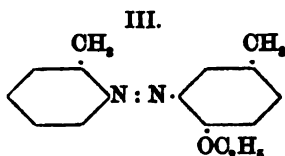
Otto Fischer und Oscar Jonas, Beitrag zur Oxydation der aromatischen o-Diamine u. o-Amidophenole. Durch die früheren Vers. von FISCHER und HEPP ist festgestellt, daß bei der Oxydation des o-Phenylendiamin mit Eisenchlorid aus 2 Mol. des Diamins 6 H-Atome austreten und sich Diamidophenacin bildet. Auch bei Oxydation des o-Amidodiphenylamins findet derselbe Vorgang statt, u. es wurde schon die Vermutung ausgesprochen, daß auch die Oxydation des mp-Toluylendiamins und o-Amido-p-ditolyamins in ähnlicher Weise zu erklären sei, obwohl FISCHER und SIEDER für die Analyse des Prod. etwas zu hohe H-Zahlen erhalten hatten. Neuere Analysen, die Vf. ausgeführt hat, ergaben nun weniger H als früher, und führten zu der Formel $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$. Aus dem ursprünglichen Oxydationsprod. von dieser Zus. und dem F. 188° entsteht beim Kochen mit alkoh. Kali wiederum durch einfache Umlagerung eine Substanz $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$, die hochrote Nadeln bildet, bei 260° schm. und stärker basisch ist, als das ursprüngliche Oxydationsprod.

Auch bei der Oxydation des o-Amidophenols treten dieselben Verhältnisse ein, wie bei Oxydation des o-Phenylendiamins. Schon durch den O der Luft wird bekanntlich das o-Amidophenol leicht oxydiert, und unter den dabei entstehenden Prodd. ist auch ein Triphenyldioxazin, das nach FISCHER u. HEPP dem Fluorindinen analog konstituiert ist. Das aus o-Phenylendiamin entstehende Homofluorindin verhält sich zum Triphenyldioxazin wie das Phenazin zum Phenoxazin. Es war daher trotz der sehr leichten Oxydierbarkeit des o-Amidophenols zu komplizierten Substanzen zu erwarten, daß es unter geeigneten Verhältnissen gelingen würde, die dem Diamidophenazin entsprechende Oxydationsphase des o-Phenylendiamins auch beim o-Amidophenol zu erhalten. Dies ist in der That gelungen durch Oxydation mit gelbem Quecksilberoxyd. Man erhält einen dunkelroten, krystallinischen Körper $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2$, der bei 249° schm. und basischen Charakter hat. Die Substanz erscheint als das Analogon des Diamidophenazins. Sowie dieses beim Erhitzen mit salzsaurem o-Phenylendiamin Homofluorindin bildet, so läßt sich das analoge Prod. des o-Amidophenols beim Erhitzen mit salzsaurem Amidophenol in Triphenyldioxazin verwandeln. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 2782—85. 29/10. Erlangen.) SACHSE.

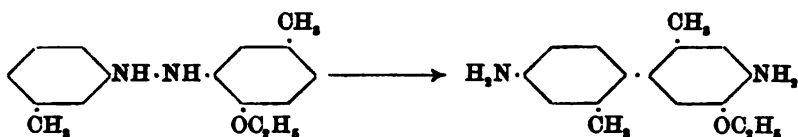
P. Jacobson und P. Piepenbrink, *Untersuchungen über Reduktionsprodukte von Azoverbindungen*. V. Vff. haben sich die Aufgabe gestellt, zu untersuchen, ob die o-Azophenetole, welche die p-Stellung zur Hydroxylgruppe besetzt haben, der Semidin-Umlagerung fähig sind. Vom einfachsten Körper dieser Reihe, dem Benzol-azo-p-kresetol (I.), haben schon NÖLTING und WERNER ein Benzidinalgon (II.), erhalten; hier sind beide p-Stellungen unbesetzt. Dieselben Autoren erhielten aus



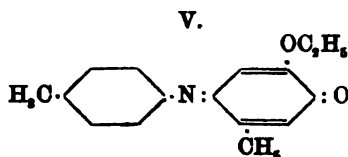
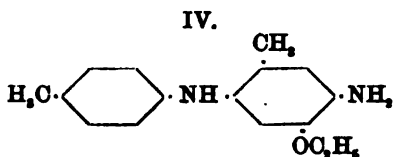
der Verbindung (III.) gleichfalls ein Analoges des Benzidins. Die Isomeren der letztgenannten Azoverbindung werden im Folgenden von Vff. untersucht. — Durch Kombination von diazotiertem m-Toluidin und p-Kresol entsteht *m-Toluolazo-p-kresol*



F. 95°, II. in A., Ä. u. Lg.; sein Äthyläther schm. bei 76°. Die Reduktion des letzteren Körpers, des *m-Toluolazo-p-kresetols* mit Zinnchlorür und HCl liefert ein Zinndoppelsalz, aus welchem durch entsprechende Behandlung das Dichlorhydrat einer Base abgeschieden wird. Diese Base erweist sich als *Dimethyläthoxydiazidodiphenyl*, d. i. als ein Diamin, sowohl durch die Bildung eines Dichlorhydrats als auch durch die Kondensation mit zwei Mol. Salicylaldehyd zu einem Oxybenzylidenderivat F. 127°. Es hat sich also auch aus dem *m-Toluolazokresetol* kein Semidin, vielmehr ein Diamin gebildet, was durch die folgenden Formeln dargestellt wird.

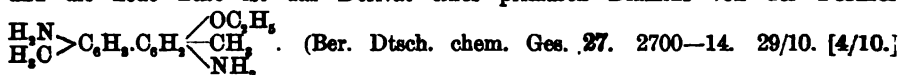


Hierbei ist zu bemerken, daß die Stellung der Amidgruppen noch nicht erwiesen ist. — p-Toluolazo-p-kresol wird durch Äthylierung in *p-Toluolazo-p-kresetol*, F. 43° (NÖLTING und WERNER geben 177° an; diese Angabe muß aber auf einem Irrtum beruhen), übergeführt. Bei der Reduktion dieses Kresetols entsteht gleichfalls ein Zinndoppelsalz, aus welcher eine Base F. 108—109°, deren Chlorhydrat, Sulfat und Nitrat swl. in W. sind, gewonnen wird. Diese Base ist nach ihrem Verhalten bei der Diazotierung und nach ihrer Entstehung als ein p-Semidin, und zwar als 2,4 Dimethyl-5-äthoxy-4-amidodiphenylamin aufzufassen. Der strikte Beweis dieser



Konstitution wird durch das folgende Verhalten dieser Base, der die Formel IV., zukommt, geliefert. Durch Eg. entsteht ein Monoacetylderivat, F. 125°, durch CS₂,

ein Sulfoharnstoff, $(C_6H_5NO.NH)_2CS$, F. 176,5°, durch Salicylaldehyd (1 Mol.) ein Oxybenzylidenderivat, F. 157°. Das Monoacetylderivat wird durch Acetylchlorid in das Diacetylderivat, $C_{16}H_{17}O \begin{Bmatrix} NH.COCH_3 \\ N.COCH_3 \end{Bmatrix}$, F. 165° übergeführt. Durch Bleisuperoxyd wird diese Base zu p-Amidodiphenylamin, durch Chromsäuregemisch zu *Äthoxytoluchinontoluid* (V.), F. 76°, oxydiert. Dafs in der That bei dieser Oxydation das Äthoxytoluchinontoluid entsteht, versuchen Vff. durch die Spaltung desselben mit verd. Säuren zu erweisen, wobei sie zwar p-Toluidin, nicht aber das Äthoxytoluchinon isolieren können. In den Mutterlaugen des Zinndoppelsalzes vom p-Semidin findet sich neben p-Toluidin und Kresetidin eine Base, welche sich mit 2 Mol. Salicylaldehyd kondensiert und so in Form ihres Oxybenzylidenderivates, F. 106°, gewonnen wird. Demnach ist neben der Semidinumlagerung auch eine Benzidinumlagerung verlaufen, und die neue Base ist das Derivat eines primären Diamins von der Formel

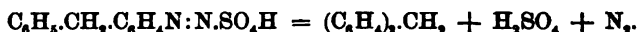


Heidelberg. Univ. Lab.)

FROMM.

Otto Fischer und Heinrich Schmidt, *o-Amidodiphenylmethan*. Dieses Amin bildet ein helles, mit Wasserdämpfen flüchtiges Öl, das eine bei 107° schm. Acetylverb. giebt. *Benzoyl-o-amidodiphenylmethan* bildet, aus verd. A. krystallisiert, lange, weisse, glänzende Prismen, F. 116°. Formel: $C_{20}H_{17}NO$. Der Sulfoharnstoff, $S:C(NH.C_6H_4.CH_2.C_6H_5)_2$, wurde in üblicher Weise durch Kochen desamins mit Schwefelkohlenstoff dargestellt. Derselbe krystallisiert in kleinen, schwach gelblichen Krystallen, F. 147°. *Phthalamidodiphenylmethan*. Gleiche Mol. desamins und Phthalsäureanhydrids werden auf 200° erhitzt, schöne, farblose Nadeln, F. 139°. Formel $C_{24}H_{17}(CO)_2.N.C_6H_4.CH_2.C_6H_5$. *p-Oxybenzylidenamidodiphenylmethan*. Durch Erhitzen desamins mit 1 Mol. p-Oxybenzaldehyd, gelbe Blättchen, F. 110°. Formel $C_{22}H_{17}NO$. *p-Nitrobenzylidenamidodiphenylmethan*, $C_{20}H_{15}N_2O_3$, durch Erhitzen desamins mit p-Nitrobenzaldehyd, goldgelbe Krystalle, F. 105°.

Verhalten des *o-Amidodiphenylmethans* gegen salpetrige Säure. Da das Amin bei der Oxydation mit Bleioxyd Acridin giebt (vgl. 94. I. 276), so schien eine Synthese des Xanthens durch Oxydation des o-Oxydiphenylmethans wahrscheinlich. In der That wurde eine kleine Menge dieses Xanthens durch Destillation des Oxydiphenylmethans über Bleioxyd erhalten, jedoch gelang niemals eine glatte Umsetzung. Das o-Oxydiphenylmethan entsteht nach der GRIESS'schen Kk. durch Kochen der Diazosalze des Diphenylmethans mit W. Vff. benutzten das schwefelsaure Diazosalz. Leitet man nach Beendigung der N-Entwicklung Wasserdampf ein, so geht ein Öl über, während sich im Kühlrohre auch Krystalle absetzen. Das Öl ist Oxydiphenylmethan, das durch Auflösen in Natronlauge von dem festen Körper getrennt werden kann. Dieser erwies sich als *Fluoren*. Seine Entstehung entspricht der Bildung von Diphenyl beim Kochen von Diazobenzolsalzen mit W.



Diphenylmethan-o-azo-β-naphtol, $C_{20}H_{15}N_2O$, in üblicher Weise aus dem Diazochlorid und β-Naphtol gewonnen, rote Nadeln, F. 134°. Lässt man äquimolekulare Mengen von Diazodiphenylmethanchlorid auf Resorcin bei Gegenwart von Na-Acetat einwirken, so erhält man die wl. Na-Verb. zweier Azofarbstoffe, die durch Essigsäure daraus abgeschieden werden. Diese Körper wurden durch Auskochen mit A. getrennt, wobei der wl. Diazofarbstoff zurückbleibt. Das in A. ll. *Diphenylmethan-o-azodiazobenzol* krystallisiert aus Ligroin in rotbraunen Nadeln, F. 170°. Formel: $C_{22}H_{15}N_4O_2$. Der in A. wl. Diazofarbstoff wurde aus Bzl. in rotbraunen Nadeln, F. 189°, erhalten. Formel: $C_{22}H_{15}N_4O_2$.

o-Benzylbenzoësäure aus **o-Amidodiphenylmethan**. Das Diazodiphenylmethan wird normal nach der SANDMEYER'schen Rk. in *o-Cyandiphenylmethan* übergeführt. Dasselbe stellt ein hellgelbes Öl von eigentümlichem Geruche dar, K. 300 bis 305° bei 147 mm Druck. Dieses Cyanid wird durch Kochen mit alkoh. Kalilauge verseift. Kocht man hierbei nur 12—14 Stunden, so wird fast gar keine Benzylbenzoësäure gewonnen, sondern deren höchst beständiges Amid. Dasselbe bildet weiße Nadeln, F. 162°. Formel des Amids: $C_6H_5CH_2.C_6H_4CONH_2$. Erst durch mehrtägige Behandlung mit alkoh. Natronlauge wird es vollkommen verseift. Die *o-Benzylbenzoësäure* zeigte alle Rkk. der von ROTERING und ZINCKE (Ber. Dtsch. chem. Ges. 9. 631) beschriebenen Säure.

Überführung der Benzylbenzoësäure in Anthranol. Durch Erwärmung der Benzylbenzoësäure mit konz. Schwefelsäure auf 90° erhält man unter Abspaltung von W. *Anthranol* mit allen von LIEBERMANN gegebenen Rkk. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 2786—90. 29/10. Erlangen.) SACHSSE.

Otto Fischer u. Eduard Hepp, Fluoresceïnamilid II. Vor einiger Zeit (93. II. 811) teilten Vff. die Bildung eines farblosen Anilids des Fluoresceïns mit, das leicht in farblose Dimethyl- und Diäthyläther überführbar ist. ALBERT fand dann (94. I. 273), daß auch Phenolphthaleïn und Orcinaphthaleïn solche ungefärbte Anilide geben. Neuerdings wurde nun auch festgestellt, daß das Galleïn sich gegenüber dem Anilin ebenso verhält, wie Fluoresceïn. Zur Erklärung dieses auffälligen Verhaltens der gefärbten Phtaleïne haben Vff. die Hypothese aufgestellt, daß das Fluoresceïn ein tautomerer Körper sei, daß man nämlich eine farblose Modifikation u. eine gefärbte chinoide Form annehmen müsse. Man kann danach die Phtaleïne in drei Gruppen einteilen. Die eine Gruppe, farblose Phtaleïne, die auch farblose einfache Abkömmlinge geben, nennen Vff. *Leucophthaleïne*. Dieselben besitzen wahrscheinlich die früher von BAEYER für die Phtaleïne angenommene Formel. Die zweite Gruppe bilden die *chinoïden Phtaleïne*, die sowohl für sich, als auch in ihren einfachen Abkömmlingen, z. B. Salzen Äthern, u. einfachen Substitutionsprodd. gefärbt sind. Endlich drittens die *Tautophthaleïne*, die farblos sind, aber gefärbte Salze geben.

Vff. haben nun Verss. angestellt, ob alle Phtaleïne tautomer sein können. Seit Entdeckung des farblosen Fluoresceïnamilids schien es möglich, ein farbloses Fluoresceïn zu finden. Wenn dies auch nicht gelang, so wurde doch der farblose Äther desselben aufgefunden. Bei Verss., diesen Äther zu verseifen, trat wieder Umlagerung in gefärbtes Fluoresceïn ein. *Dimethyläther des Fluoresceïnamilids*. Die Darst. dieser farblosen Substanz haben Vff. schon früher beschrieben. Um das Anilin daraus abzuspalten, wurde der Äther mit Eg. und konz. HCl 6 Stunden auf 150—160° erhitzt. Man erhält nach Abdestillierung des Anilins und nach Zusatz von Alkali eine rote, fluoreszierende Lsg., die Fluoresceïn enthält. Ungelöst bleibt Fluoresceïndimethyläther, der schließlich in feinen, farblosen Nadeln, F. 198°, krystallisiert. Die Analyse ergab $C_{22}H_{18}O_6$. Spaltung des *Fluoresceïnamiliddiäthyläthers*. Derselbe wurde durch Kochen des Fluoresceïnamilids in alkoh. Lsg. und Zusatz von Ätzkali mit überschüssigem Jodäthyl erhalten. Der Äther bildet farblose Prismen u. krystallisiert mit Krystallalkohol, den er bei mehrstündigem Kochen bei 120° verliert, F. 162—164°.

Auch dieser Äther spaltet sich wie der entsprechende Methyläther bei Behandlung mit konz. HCl, und man erhält den farblosen *Fluoresceïndiäthyläther*, $C_{24}H_{20}O_6$. Derselbe schm. bei 181—182° und färbt sich schon einige Grade unter dieser Temperatur gelblich. In konz. Schwefelsäure löst sich die Substanz gelblich mit lebhaft grüner Fluoreszenz. Bekanntlich ist der von BAEYER erhaltene Fluoresceïndiäthyläther gelb und gehört daher wohl der chinoïden Form des Fluoresceïns an.

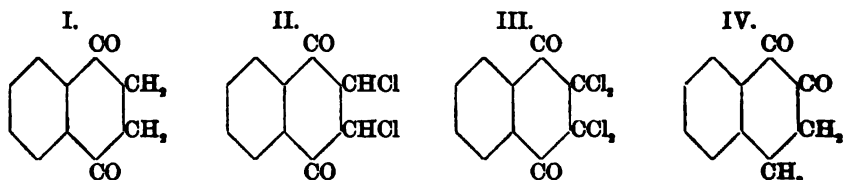
Phtalphenonamilid. Auch das einfachste Phtaleïn reagiert glatt und leicht mit Anilin. Phtalphenon wurde mit salzsaurem Anilin und Anilin gekocht. Das Prod.

bestand aus glashellen Prismen des Anilids, F. 189°. Die Analyse ergab $C_{10}H_{11}NO$. Das Anilid ist sehr beständig gegen die Einw. verd. Mineralsäuren, dagegen wird beim Erhitzen des Anilids mit Eg. u. konz. HCl auf 180° alles Anilid in Phthalophenon u. Anilin gespalten. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 2790—93. 29/10. Erlangen.) SACHSE.

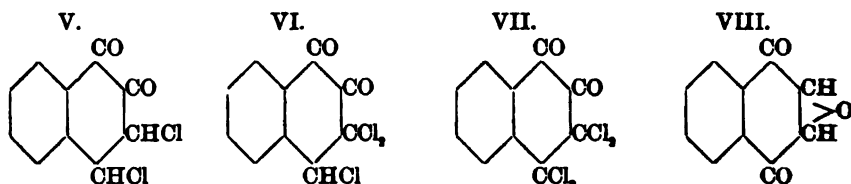
Adolphe Renard, Fichtenteer. Neben dem schon beschriebenen (S. 361) Terepentin findet man unter den Destillationsprodukten des Fichtenteers einen neuen KW-stoff, der zwischen 250—280° sd. Gereinigt stellt die Substanz eine farblose Fl. dar, K. 254—257°, D. 0,9419, ohne Einwirkung auf das polarisierte Licht, der Brechungsindex ist gleich 1,507. Seine Analyse und die Dampfdichtebestimmung führte zu der Formel $C_{14}H_{22}$. An der Luft färbt sich der KW-stoff rasch braun, HCl ist ohne Einw., Brom reagiert heftig und bildet eine dicke, rotbraune M., die, in Chlf. gel., die farblosen Krystalle eines tetrabromierten KW-stoffes, $C_{14}H_{18}Br_4$, abscheidet. In Schwefelkohlenstofflag. erhält man eine dibromierte Verb., $C_{14}H_{20}Br_2$. Mit rauchender Salpetersäure entsteht die Nitroverb. $C_{14}H_{21}(NO_2)$. Mit Schwefelsäure behandelt, erhält man zum Teil ein Sulfoderivat, neben klebrigen Polymeren. Unterwirft man dieselben der Destillation in einem Strome Wasserdampf, so erhält man einen KW-stoff, der bei 250—260° sd. Derselbe l. sich in rauchender Schwefelsäure teilweise und hinterläßt 15—20% eines KW-stoffes, der vollständig unangreifbar ist, bei 250—253° sd., mit der Formel $C_{14}H_{20}$. Was die Sulfosäure anlangt, so bildet dieselbe ein unl. Ba-Salz, $(C_{14}H_{21}SO_3)_2Ba$.

Läßt man auf den Kohlenwasserstoff $C_{14}H_{22}$ ein Gemisch von Schwefelsäure u. Alkohol einwirken, so entsteht unter gelinder Erwärmung eine hübsche blaue Rk. Vf. ist geneigt, den KW-stoff $C_{14}H_{22}$ als Diheptynyl, $C_7H_{11}.C_7H_{11}$, anzusehen. (C. r. 119. 652—54. [15/10.*]) SACHSE.

Th. Zincke und M. Schmidt, Über Halogenadditionsprodukte von α - und β -Naphthochinon. α - und β -Naphthochinon addieren je zwei Atome Chlor oder Brom, auch bei Ggw. von überschüssigem Halogen nicht mehr. Aus diesen Additionsprodd. entstehen durch Abspaltung von Halogenwasserstoff die Substitutionsprodd. Die Additionsprodd. sind Derivate des α - u. β -Diketotetrahydronaphtalins. So leitet sich vom α -Diketotetrahydronaphtalin I. das Additionsprod. von α -Naphthochinon II. und

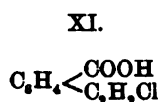
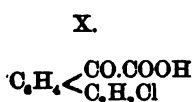
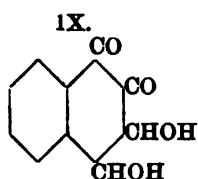


das von Dichlor- α -naphthochinon III. ab, vom β -Diketotetrahydronaphtalin IV. die Additionsprodd. von β -Naphthochinon V., von Chlor- β -naphthochinon VI. und von Dichlor- β -naphthochinon VII. In die Verb. VIII. und IX., welche durch Einw. von Chlorkalk auf die Naphthochinone entstehen, gehen die Halogenadditionsprodd. nicht



über; bei darauf hin abzielenden Rkk. wird stets Halogenwasserstoff abgespalten, und es entstehen Monohalogen-naphthochinone. Eine Spaltung des chlorierten und

hydrierten Ringes durch Alkali oder unterchlorige Säure tritt bei dem α -Naphthochinonchlorid nicht ein, vielmehr tritt Halogenwasserstoff aus unter Bildung von Chloroxynaphthochinon. Dieselbe Rk. tritt beim β -Naphthochinonchlorid ein, aber nebenbei wird hier der chlorierte Ring aufgespalten und eine Säure $C_{10}H_7ClO_2$ gebildet. Diese Säure wird als Monochlor-o-vinylbenzoylcarbonsäure X. aufgefaßt, da



sie durch Oxydation in o-Chlorvinylbenzoesäure XI. und die letztere durch Reduktion mit HJ in o-Äthylbenzoesäure übergeht. Demnach wird der Ring nicht zwischen den zwei CO-Gruppen, vielmehr zwischen einer solchen und einer CHCl-Gruppe gespalten, und das Spaltungsprod. spaltet sofort wieder weiter HCl ab. Chlorkalk führt das Additionsprod. des β -Naphthochinone, $C_{10}H_7O_2Cl_2$, langsam in das Laktone

der Dichlor- β -oxy-o-hydrozimmtcarbonsäure, $C_6H_5 < \begin{matrix} CO \\ CH.CCl_2.COOH \end{matrix} > O$, über. — α -Naphto-

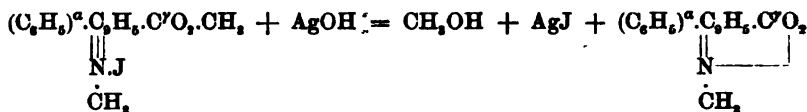
chinon in Eg. mit Chlor behandelt, verwandelt sich in α -Naphthochinondichlorid, F. 176°, welches beim Kochen mit Natriumacetat und Eg. HCl abgespalten und in Chlor- α -naphthochinon, F. 117°, übergeht. Das letztere wird von Chlor in Eg.-Lsg. in Dichlornaphthochinon, $C_{10}H_6Cl_2O_2$, übergeführt. Das α -Naphthochinondichlorid wird durch Alkali allmählich in Chloroxynaphthochinon, $C_{10}H_6(NH)ClO_2$, verwandelt. Analog entstehen α -Naphthochinondibromid, F. 92°, Brom- α -Naphthochinon, F. 130°, Dibromnaphthochinon, F. 216°. β -Naphthochinon in Eg. suspendiert, wird durch Chlor in β -Naphthochinondichlorid, F. 86°, welches mit $2H_2O$ krystallisiert, übergeführt. Durch SO_2 wird dieses Additionsprod. in Monochlor- β -hydronaphthochinon, F. 116°, dessen Diacetylverb. bei 149° schm., verwandelt. Durch Einw. von Alkali entsteht aus dem Dichlorid neben Chloroxynaphthochinon Monochlor-o-vinylbenzoylcarbonsäure, F. 102 bis 103°, welche durch Chromsäure in Eg.-Lsg. zu Monochlor-o-vinylbenzoesäure, F. 151—152°, oxydiert wird. Die letztere Säure wird durch HJ und Phosphor zu o-Äthylbenzoesäure, F. 68°, reduziert. Durch Bromieren in Chlf.-Lsg. geht β -Naphthochinon in das leicht zersetzliche β -Naphthochinondibromid, F. 65°, über. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 2753—62. 29/10. [13/10.] Marburg. Chem. Institut.) FROMM.

M. Schöpf. Über Dihydrophenonaphthacridin und Phenonaphthacridin. Das Prod. der Dest. des Phenonaphthacridons mit Zinkstaub ist nicht, wie Vf. früher (94. I. 38) annahm, Phenonaphthacridin, sondern dessen Dihydroprod. Beweis hierfür sind Analyse und chemisches Verhalten des so entstehenden Dihydrophenonaphthacridins $C_{10}H_8 < \begin{matrix} NH \\ CH_2 \end{matrix} > C_6H_5$, F. 287°, wl. in A. u. Chlf., welches Silbernitrat zu metallischem Silber reduziert, bei der trockenen Dest. z. T. in das entsprechende Acridin übergeht und mit Acetylchlorid Acetdihydrophenonaphthacridin F. 181—181,5° bildet. Die Oxydation des Acetylderivales mit Chromsäure in Eg. lieferte nur Phenonaphthacridon. Bei der Reduktion des Silbernitrats zu metallischem Silber wird das Dihydrophenonaphthacridin zu Phenonaphthacridin $C_{10}H_6 < \begin{matrix} N \\ CH \end{matrix} > C_6H_5$ oxydiert, was man an der Violettfärbung der Lsg. erkennt. Bequemer wird diese Oxydation durch Amyl- oder Äthylnitrit bewirkt. Das Phenonaphthacridin schm. bei 225—226°, seine Salze sind alle lebhaft gefärbt, ein Platindoppelsalz wurde analysiert. Äthylphenonaphthacridinium-

jodid, welches durch Einw. von Jodäthyl auf Phenonaphtacridin entsteht, bildet dunkelgefärbte Nadeln. Durch Einw. von Natriumamalgam auf Phenonaphtacridon entsteht neben geringen Mengen eines karminroten Körpers auch Phenonaphtacridin, aber in wenig reinem Zustande. Die Reduktion des Phenonaphtacridons mit Zinkstaub und Eg. lieferte *ms-Oxydihydrophenonaphtacridin* $C_{16}H_{14} \begin{smallmatrix} NH \\ CH \\ OH \end{smallmatrix} > C_6H_5$, F. 345°.

(Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 2840—45. 29/10 [18/10] Berlin Technolog. Univ.-Institut.)
FROMM.

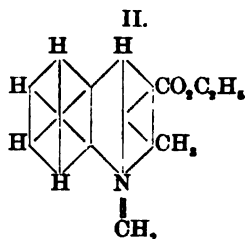
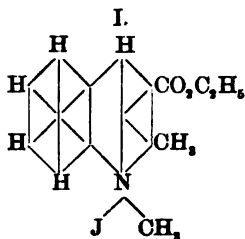
A. Claus und J. Steinitz, *Alkylderivate der Chinaldin-β-carbonsäure*. Die Cinchoninsäurebetaïne nehmen nach CLAUS u. BÜTTNER (93. II. 685) beim Erhitzen (100°, Rohr) ein Mol. Jodmethyl additionell unter Bildung von Esteralkylaten auf. Diese Verbb. regenerieren bei der Behandlung mit Silberoxyd oder mit 1 Mol. KOH das ursprüngliche Betaïn nach der Gleichung:



Es wird bei diesen γ-Carbonsäuren durch die Base wohl zuerst die wenig stabile Esterbindung zum Metallsalz verseift und dann die Abspaltung des Jodmetalls unter Betaïnbindung bewirkt. Dieser Auffassung entsprechend war festzustellen, daß aus dem Methylbetaïn und aus dem Methylester derselben Cinchoninsäure bei der Addition von Jodmethyl das nämliche Prod. erhalten wird, und daß zu dem Äthylester Jodmethyl und zu dem Methylbetaïn Jodäthyl (und umgekehrt) addiert werden muß, um zu demselben Alkylesterjodalkylat zu gelangen. Die Identität der betreffenden Additionsprodukte konstatierten CLAUS u. MÜNKNER für die α-Phenyl-cinchoninsäure.

Entsprechende Beziehungen für die analogen Derivate der Chinaldin-β-carbonsäure wiesen Vff. experimentell nach u. bringen eine einfache Erklärung hinsichtlich des abweichenden Verhaltens dieses β-Carbonsäureesteralkylates gegenüber anorganischen Basen.

Verbb. a. Derivate des *Chinaldin-β-carbonsäureäthylesters*. 1. *Jodmethyleat* (I.) (F. 208° unter Zers.; bräunt sich bei 203°; goldgelbe, glasglänzende Säulen u. Nadeln aus h. A., W.; s. a. HANTZSCH), aus dem Ester mittels Jodmethyl bei 100° (4 bis 5 Stdn.), nach HANTZSCH bei 150°. — 2. *Chlormethyleat*, $(CH_3)_\alpha(CO_2C_6H_5)_\beta C_6H_5NCH_2CH_3$ (F. 158° unter Bräunung, farblose Nadeln aus absol. A. mittels absol. Ä.). — Bei Behandlung beider Alkylate (1. und 2.) mit Silberoxyd oder Alkalien entsteht das selbe Prod., nämlich ein gelber, in Ä. l. Nd. des *Methylenchinoliniums* (II), aus welcher Lsg. sich nach kurzer Zeit das *Polymerisationsprodukt* $(C_{13}H_{11}O_2N=CH_2)_n$ (F. 235° unter Zers.; lockeres, gelbes Pulver, unlösl. in Ä., A. etc.) des letzteren ausscheidet.



3. *Jodäthylat*, $(\text{CH}_3)_2^{\alpha}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)^{\beta}\text{C}_6\text{H}_4\text{NJ}(\text{C}_2\text{H}_5)$ (F. 236° unter Zers.; Bräunung bei 228°; verfilzte, orangegelbe Nadelchen aus A. u. wenig Ä.; orangegelbe Blättchen-rosetten aus W.), mittels Jodäthyl bei 150° (6–7 Stdn.), später 180° (1 Stunde). —

4. *Chloräthylat*, $(\text{CH}_3)_2^{\alpha}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)^{\beta}\text{C}_6\text{H}_4\text{NCl}(\text{C}_2\text{H}_5)$ (F. gegen 146° unter Zers.; violette Nadeln und Säulen aus A. mittels Ä.; sl. in W., A.), giebt das *Platindoppelsalz* (F. 238° unter Aufschäumen, Bräunung bei 230°, glänzende, rote Prismen). — Beim Behandeln des Jodäthylates (3.) mit Silberoxyd oder mit Alkalien (auch Ammoniak) erfolgt Ausscheidung von *Äthylidenchinaldinium-β-carbonsäureäthylester* (III.) (gelbroter Nd.; l. in Ä.), aus dessen äther. Leg. sich keine der obigen unl. Methylenbase entsprechende Verb. ausscheidet.

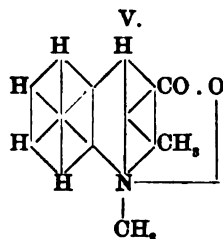
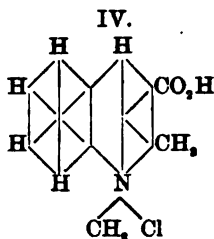
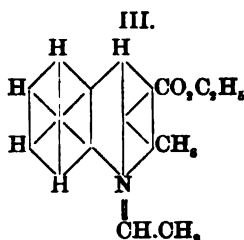
b. Derivate des *Chinaldin-β-carbonsäuremethylesters*, $(\text{CH}_3)_2^{\alpha}\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CO}_2\text{CH}_3)^{\beta}$ (F. 72°, farblose Nadeln aus A.), nach drei Methoden erhalten, nämlich: α. aus Acetessigsäuremethylester u. o-Amidobenzaldehyd, — β. aus dem Silbersalz der β-Carbonsäure mittels Jodmethyl, — γ. aus der freien β-Carbonsäure mittels Jodmethyl. —

1. *Jodmethyleat*, $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{NO}_2\cdot\text{CH}_2\text{J}$ (F. 200° unter Zers.; glasglänzende, gelbe Säulen und Nadeln aus W.), aus dem Methylester mittels Jodmethyl bei 100–120° (4 bis 5 Stdn.). — 2. *Chlormethyleat*, $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{NO}_2\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$ (F. 157° unter Zers.; farblose, glasglänzende Säulen aus absol. A. mittels absol. Ä.). Beide Methylestermethyleate (1. u. 2.) geben beim Behandeln mit Silberoxyd oder Alkali *Methylenchinaldinium-β-carbonsäuremethylester*, $(\text{CH}_3)_2^{\alpha}(\text{COOCH}_3)^{\beta}\text{C}_6\text{H}_4\text{N}=\text{CH}_2$ (F. 182° unter Zers., zartes, gelbes Pulver), aus dessen äther. Leg. sich die Base ziemlich rasch in nunmehr in Ä. unl. Form ausscheidet.

3. *Jodäthylat*, $(\text{CH}_3)_2^{\alpha}(\text{CO}_2\text{CH}_2\text{C}_2\text{H}_5\text{NJ}(\text{C}_2\text{H}_5))$ (F. 210° unter Zers. und vorhergehender Bräunung; citronengelbe Blättchen aus Alkohol, W.). — 4. *Chloräthylat*, $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}\cdot\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}$ (F. 150° unter Zers.; farblose, glasglänzende Nadeln aus absol. A. mittels absol. Ä.). Das Jodäthylat (3.) giebt mit Alkalien eine in Ä. l. Äthylidenchinaldiniumbase, welche nicht der Polymerisation fähig ist.

c. Derivate des *Chinaldin-β-carbonsäurepropylesters*, $(\text{CH}_3)_2^{\alpha}\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CO}_2\text{C}_3\text{H}_7)^{\beta}$ (F. 51°, farblose, glasglänzende Prismen und Nadeln aus A.). — Das *Jodmethyleat*, $(\text{CH}_3)_2^{\alpha}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)^{\beta}\text{C}_6\text{H}_4\text{NJ}(\text{CH}_3)$ (F. 186° unter Zers.; goldgelbe Nadeln), liefert mit Alkalien eine Methylenchinaldiniumbase, welche aus ihrer äther. Leg. ebenfalls in die unl. Modifikation übergeht.

d. Derivate des *Chinaldin-β-carbonsäurebenzylesters*, $(\text{CH}_3)_2^{\alpha}\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CO}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5)^{\beta}$ (F. 82°, glasglänzende, farblose Säulen. Das *Jodmethyleat*, $(\text{CH}_3)_2^{\alpha}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)^{\beta}\text{C}_6\text{H}_4\text{NJ}(\text{CH}_3)$ (F. 172° unter Zers.; stark glänzende, goldgelbe, flache Nadeln aus W.; ll. in h. W.), erhalten aus den Komponenten bei 100°, liefert eine aus der äth. Leg. in die unl. Modifikation übergehende Methylenchinaldiniumbase.



e. Derivate der *Chinaldin-β-carbonsäure*. 1. *Chlormethyleat* (IV.), $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$ (F. 230° unter Zers.; Bräunung gegen 175°; Zers. gegen 200°; farblose, glasglänzende Säulen; ll. in h. W.; wl. in k. absol. A.), erhalten sowohl aus dem Äthyl-

esterchlormethylat, als auch aus dem Methylesterchlormethylat durch Entesterung mittels konzentrierter Salzsäure bei 150° (Rohr). — 2. *Methylbetainverbindung* (V.), $C_{11}H_{11}NO + 2H_2O$ (F. 144° unter Zers.; Schwärzung gegen 130°; glasglänzende, trikline Platten und Säulen aus W.; ll. in W., A.; unl. in Ä.), erhalten aus dem Chlormethylat (1.) mittels feuchten Silberoxyds, giebt leicht einen violetten Farbstoff; in verd. Alkalien charakteristisch rot l. und aus der Lsg. mittels Säuren regeneriert, also keine Oxinsäurebildung. (LIEBIG's Ann. 282. 107—30. 10/10. [26/7.] Freiburg i. Br. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

A. Claus und J. Steinitz, *Über Ester und Betaine von Chinolinsulfosäuren*. Die bis jetzt dargestellten Chinolinsulfosäuren sind am stickstofffreien Ringe sulfoniert. Die Para- und Ana-Sulfosäure bildet nach CLAUS und HAPP bei der Umsetzung ihrer Silbersalze mit Halogenalkylen nur Betaine, die Chinolin-o-sulfosäure dagegen hierbei neben freier Säure Ester. Auch Vff. fanden, daß keine Chinolinsulfosäure zugleich Ester und Betain zu liefern vermag. Weder Ester, noch Betaine addieren Halogenalkyl zur Bildung von Esteralkylaten; dagegen zerfallen die Sulfosäureester bei einer bestimmten Temperatur glatt in Sulfosäurehydrat und einen terpenartig riechenden KW-stoff, wohl ein Polymerisierungsprod. des abgespaltenen Alkylrestes.

Verbb. 1. *Chinolin-o-sulfosäuremethylester*, $N \equiv C_6H_5 - (SO_3OCH_3)^o$ (F. 96°, farblose, glänzende Prismen; ll. in A., Chlf.; l. in Ä.; swl. in Lg.; unl. in W.), wird durch W. zersetzt, erhalten aus dem Silbersalz und Jodmethyl bei 85° (Rohr). — 2. *Chinolin-o-sulfosäureäthylester*, $C_6H_5.N.SO_3C_2H_5$ (F. 73°, farbl. Krystalle; KÜTTNER), aus Silbersalz und Jodäthyl bei 90° (Rohr; 4—5 Stdn.). — 3. *Chinolin-o-sulfosäurebenzylester*, $C_6H_5.N(SO_3CH_2C_6H_5)^o$ (F. 84°, diamantglänzende, sechseckige Tafeln u. Prismen aus Ä.; verfilzte Nadeln aus h. Lg.; ll. in A., Chlf.; wl. in k. Lg.), erhalten aus Silbersalz und Benzylchlorid bei 90° (Rohr; 12 Stdn.); wird bei 200° (Rohr) vollkommen in die Säure und ein aromatisch riechendes Öl, C_7H_8 , resp. $C_{14}H_{18}$, zers. —

4. *Chinolin-ana-sulfosäuremethylbetain*,
$$\begin{array}{c} \text{(ana) } SO_3O^- \\ | \\ C_6H_5 \equiv N \cdot CH_3 \end{array} \quad \text{(meist gelbliche Säulen$$

oder Platten aus W.), erhalten mittels Jodmethylüberschufs bei 100° (Rohr; 12 Stdn.). — 5. *Chinolin-p-sulfosäuremethylbetain*, $C_{10}H_7NSO_3$, aus dem Silbersalz u. Jodmethyl bei 100° (Rohr).

Auch die p-Bromchinolin-ana-sulfosäure und die p-Chlorchinolin-ana-sulfosäure geben bei Umsetzung der Silbersalze mit Jodmethyl die beständigen, bei 360° noch unveränderten, in W. l. Betaine.

Als Gesamtergebnis ergibt sich, daß sich bei den Sulfo- und Carbonsäuren des Chinolins je nach der Natur und Stellung des eingeführten Säurerestes und des Einflusses weiterer Substituenten in der Reaktionsfähigkeit eine charakteristische Veränderlichkeit und Beweglichkeit zeigt, welche mit den von CLAUS für das Naphtalin und Chinolin gegebenen zentralen Formeln gut im Einklang stehen. (LIEBIG's Ann. 282. 130—38. 10/10. [26/7.] Freiburg i. Br. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

Giacomo Ciamician und P. Silber, *Über die Alkaloide der Granatourzebrinde*. (IV. Mitteilung.) Über die Derivate des Granatons. Durch schrittweise Reduktion entstehen nach Vffn. (94. I. 41) aus dem *Granatomin*, C_6H_5ON , die Alkaloide *Granatolin*, $C_6H_5(OH)N$, *Granatenin*, C_6H_5N , und *Granatanin*, C_6H_7N . Neben letzterem bildet sich beim Erhitzen (240°, resp. besser 260°; Rohr; 6—8 Stdn.) des Granatenins oder auch Granatolins mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor das *Norgranatanin*, C_6H_5N (F. ca. 50—60°, weiße Nadelchen, ll. in Ä.; Geruch unangenehm; zieht mit großer Begierde Kohlensäure an; sekundäre Base).

Derivate des *Norgranatons*: 1. *Carbamatverb.* (F. 135—136°). — 2. *Chlorhydrat* (farbl., krystallin. Masse; sl. in W.). — 3. *Chloroplatinat*, $(C_6H_5N)_2H_2PtCl_6$ (gelbe

Täfelchen). — 4. *Nitrosoverb.*, $C_8H_{14}N.NO$ (F. 148°; leicht gelbl. Schuppen, ll. in Ä., Bzl., h. W.). — 5. *Benzoylverb.*, $C_8H_{14}N.CO.C_6H_5$ (F. 111°, farbl. Nadeln aus PAe.).

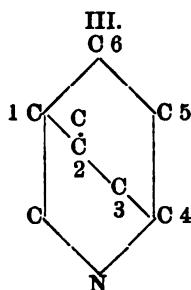
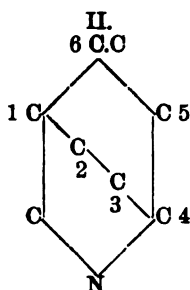
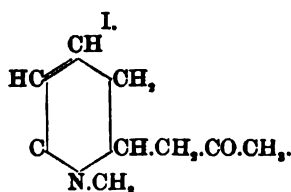
Das Norggranatanin ist isomer mit den Coniceinen von A. W. v. HOFMANN und von LELLMANN, giebt, wie das γ -Conicein, α -Propylpyridin, weshalb seine Konstitution bis zu einem gewissen Grade jener der Coniceine entsprechen muß.

Die Umwandlung in α -Propylpyridin (nach der HOFMANN'schen Methode) beweist eine tiefgehende Analogie zwischen Granatolin u. Tropin, da sich das LADENBURG'sche Norhydrotropidin in α -Äthylpyridin verwandeln läßt.

Bei vorsichtiger Oxydation des Granatolins, $C_8H_{14}ONCH_3$, in alkal. Lsg. mit Kaliumpermanganat geht eine Methylgruppe heraus, und es entsteht eine sekundäre Base, das *Norggranatolin*, $C_8H_{14}ONH$ (F. 134°, Nadeln oder farbl. Prismen aus Ä.; zl. in W., A.), von welchem Vf. darstellten: 1. Das *Chlorhydrat*, krystallinisch. — 2. Das *Chloraurat*, $C_8H_{14}NO.HAuCl_4$ (F. 215°, hellgelbe Prismen aus verd. Salzsäure). — 3. Die *Nitrosoverb.*, $C_8H_{14}ON.NO$ (F. 72–73°, wasserhaltige, farbl. Blättchen; F. 125° wasserfrei). — Bei der Destillation über Zinkstaub liefert Norggranatolin unter Abspaltung der Seitenkette direkt Pyridin. — Mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor erhitzt (F. 140°; Rohr; 20 Stdn.), verwandelt sich das Norggranatolin in das Jodür, $C_8H_{14}JN.HJ$ (F. 221° unter Zers.; farbl. Prismen), das mit Kalilauge in *Norggranatanin*, $C_8H_{14}N$ (ölig), übergeht. Diese Base giebt: 1. Das *Chlorhydrat* (Prismen). — 2. Das *Chloraurat*, $C_8H_{14}N.HAuCl_4$ (F. 186°, gelbe Blättchen). — 3. Das *Chlorplatinat*, $(C_8H_{14}N)_2H_2PtCl_6$ (gelbrote Täfelchen. — Die, von Granatolin ausgehend, erhaltenen Basen sind demnach:

	Granatolin, $C_8H_{14}ONCH_3$,	Granatantonin, $C_8H_{14}ONCH_3$,		Norggranatolin, $C_8H_{14}(OH)NH$,
Granatolin,	$C_8H_{14}(OH)NCH_3$,			$C_8H_{14}(OH)NH$,
Granatanin,	$C_8H_{14}NCH_3$,			$C_8H_{14}NH$,
Granatanin,	$C_8H_{14}NCH_3$,			$C_8H_{14}NH$.

Hinsichtlich der Konstitution sind die Bildung der Phenylglyoxylsäure, $C_6H_5.CO.CO_2H$, bei der Oxydation des Granatons, $C_8H_{14}O$, und der Übergang des Norggranatanins in α -Propylpyridin sehr wichtig. Granaton ist wahrscheinlich ein Dihydroacetophenon. Für das Granatantonin ergäbe sich die Formel (I), welche der LADENBURG'schen Tropinformel entspricht. Unter der Annahme der MERLING'schen

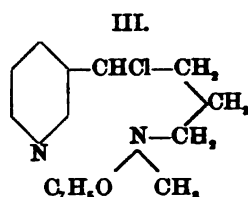
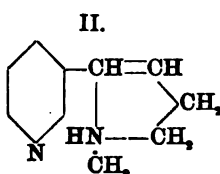
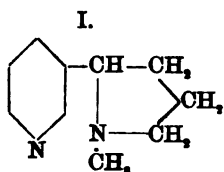


Tropinformel müßten jedoch obigen Alkaloiden eines der Schemata (II. oder III.) zu Grunde liegen. Die MERLING'schen Formeln erweisen sich jedoch hier als unzureichend, jedoch müssen in dieser Beziehung weitere Versuche zur Aufklärung angestellt werden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 2850–61. 29/10. [18/10.] Bologna.)

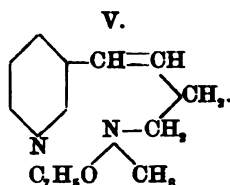
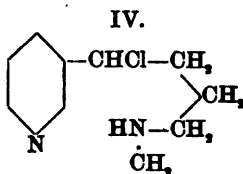
WACHTER.

A. Pinner, *Über Nikotin*. (Achte Mitteilung.) (94. I. 1037.) Beim Erwärmen (Wasserbad; $\frac{1}{4}$ Stunde) von Nikotin mit 2 Mol. Benzoylchlorid entsteht *Benzoylchloridnikotin*, eine dicke bräunliche Masse, welche beim Erhitzen (100°) mit starker

Salzsäure glatt in *Nikotin* und Benzoesäure, dagegen beim Kochen mit Natriumalkoholat in *Benzoylmetanikotin* und Chlornatrium zerfällt. Dieses erklärt sich folgendermaßen: Nikotin (I.) ist Methyl- β -pyridylpyrrolidin, Metanikotin (II.) dagegen Methyl- β -pyridyl- δ -butylenamin. Beim Erwärmen von Nikotin mit Benzoylchlorid spaltet der Pyrrolidinring auf, und es entsteht unter Addition von Benzoylchlorid



das Benzoylmethyl- β -pyridylchlorbutylamin (III.). Mittels HCl spaltet letztere Verb. zuerst die Benzoylgruppe ab und bildet sich der Körper (IV.), welcher sofort unter HCl-Abspaltung in Nikotin übergeht. Bei der Einw. von Natriumalkoholat auf das Benzoylchloridnikotin (III.) resultiert zunächst unter HCl-Abspaltung der Körper V., der dann durch Entbenzoylierung nur Metanikotin liefern kann.



Die Anwesenheit der Gruppe NCH_3 im Metanikotin zeigt sich an dessen Zersetzung beim Erhitzen mit starken Basen, z. B. mit heißgesättigter Barytlösung auf 180° , in *Methylamin*, CH_3NH_2 , und eine schwache Base, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$, resp. ($\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$, durchsichtige, gelbe Masse; beim Erwärmen leicht flüssig). Letztere giebt das *Pikrat*, $\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_6$, (F. 151° , gelbe Warzen; zl. in h. W.; kaum l. k. in W.).

Derivate des Metanikotins: 1. *Acetylderivat*, $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}$ (dicke, gelbe, honigähnliche Masse), erhalten durch Erhitzen ($160\text{--}170^\circ$) von Nikotin mit Essigsäureanhydrid, liefert bei der Zerlegung mit HCl (100°) oder Barytwasser (ca. 140°) Metanikotin. — 2. *Perbromid*, $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{Br}_2\text{N}_2 \cdot 2\text{HBr} \cdot \text{Br}$, (F. 170° , gelbrote Nadeln, wl. in W.). — 3. *Monobrommetanikotin*, $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{BrN}_2$, aus dem Perbromid mittels verdünnter Natronlauge.

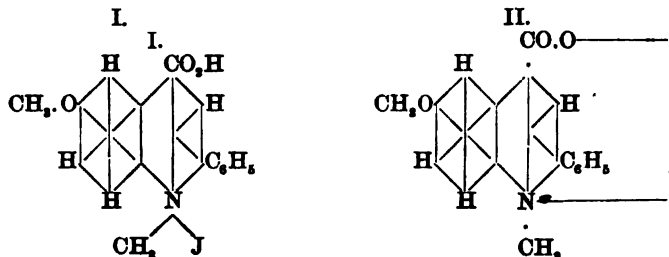
Als Anhang giebt Vf. die Werte des Drehungsvermögens von Cotinin, $\alpha_D = -56$; Dibromcotinin, $\alpha_D = +95,5$; Dibromcotinin, $\alpha_D = +13,6$. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 2861—69. 29/10. [23/7.*] Berlin.)

WACHTER.

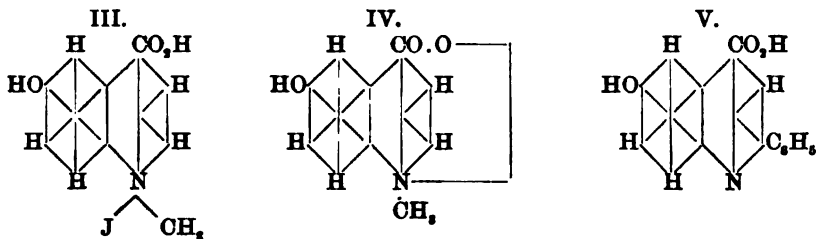
Ad. Claus und G. Brandt, Über Alkylderivate substituierter Cinchoninsäuren. (3. Abhandlung.) *p*-Methoxy- α -phenylcinchoninsäure, *p*-Oxycinchoninsäure und *p*-Oxy-phenylcinchonin. a. *Derivate der p-Methoxy- α -phenylcinchoninsäure*: 1. *Jodmethylat*, (I.), $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N} \cdot \text{CH}_3\text{J}$, (F. 216° , rötlichgelbe Nadelchen, resp. orangefarbene Warzen, ll. in h. W., sd. A.), erhalten durch Erhitzen ($135\text{--}136^\circ$; $2\frac{1}{2}$ Stunden; Rohmolekularer Mengen von α -Phenylchininsäure (DÖBNER) und Jodmethyl (kleiner Überschuss). — 2. *Chlormethylat*, $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$, (F. 195° , Nadelchen, resp. eisblumenartige Effloreszenzen aus A.; sl. in W.), erhalten aus dem Jodmethylat mittels Chlorsilber. — 3. *Methylbetainverb.*, (II.), $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{N} + \text{H}_2\text{O}$, (F. 218° ; schwärzt sich von 190° an; Abgabe des Krystallw. bei 100° ; glasglänzende, gelbe Säulen aus W.; ll. in W., h. A.; wl. in Chlf.; unl. in Ä., Bel.), erhalten aus dem Jodmethylat mittels feuchten Silberoxyds, löst sich in wss. Alkalien unter Farben-

änderung, Sprengung der BetaInbindung, Bildung von carbons. Alkalisalz und, wenigstens primär, quaternärem Ammoniumhydroxyd, $(\text{CH}_3\text{O})^4\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{H}_5)^a(\text{CO}_2\text{K})^b\text{N}(\text{OH})(\text{CH}_3)$. In letzterem ist die Ammoniumgruppe durch den α -ständigen Phenylrest stabiler als in den betr. Prodd. der Chininsäure und einfachen Cinchoninsäure geworden, indem die Verb. nicht zu einer Oxinsäure oxydiert wird und mittels Säuren das unveränderte BetaIn wieder entstehen läßt.

Salze der α -Phenylchininsäure: *Natriumsalz*, $\text{CH}_3\text{O.C}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{H}_5)\text{N.CO}_2\text{Na} + 6\text{H}_2\text{O}$, gelbe Nadelchen; *neutrales Kupfersalz*, $(\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{NO}_3)_2\text{Cu} + 2\text{H}_2\text{O}$, lichtgrüner Nd., nach dem Trocknen blaugrün; — *salksaures Salz*, $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N.HCl} + 2\text{HCl}$, zitronengelbe, glasglänzende Nadelchen.



b. *Derivate der p-Oxy-cinchoninsäure*: 1. *Jodmethylat*, (III.), $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_3\text{N.CH}_2\text{J}$, (F. 302°, orangegelbe, glasglänzende Nadeln und Säulen aus absol. A. mittels absol. Ä.; II. in W. unter Dissociation), mittels Jodmethylüberschuß bei 140° (5—6 Std.); — 2. *Chlormethylat*, $\text{HO.C}_6\text{H}_4(\text{CO}_2\text{H})\text{N.CH}_2\text{Cl}$, (F. 295°, grünlichgelbe, glasglänzende Säulen, II. in W.), erhalten durch Entesterung des Chininsäurechlormethylats mittels rauchender Salzsäure bei 230° (Bohr). Überhaupt läßt sich ziemlich allgemein die Entalkylierung von Phenolalkyläthern und von Carbonsäureestern mittels rauchender Salzsäure bei 230° und darüber ausführen, ohne daß gleichzeitig in demselben Molekül enthaltene Chloralkylatgruppen dabei wesentlich angegriffen werden. — 3. *Methyl-betaInverb.*, (IV.), $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_3\text{N.CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$, (F. 304° unter Zers.; Abgabe des W. bei 100°; seidenglänzende, hellgrünlichgelbe Nadeln, resp. Tafeln und Säulen aus W.; II. in W.), aus dem Chlormethylat durch wiederholtes Eindampfen mit W., resp. mittels feuchten Silberoxydes erhalten; in verd. Alkalien (1 Mol. KOH) charakteristisch ockergelb löslich unter Bildung der Ammoniumverb., $(\text{HO})^4\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO}_2\text{K})^b\text{N}(\text{OH})(\text{OH}_2)$, welche Leg. mittels HCl wieder das BetaIn entstehen läßt. Es ist für die Beständigkeit dieser quaternären Ammoniumhydroxyde das Vorhandensein der p-ständigen OH-Gruppe ungefähr von demselben Einfluß, wie die Gegenwart eines Phenylrestes in α -Stellung.



c. *Derivate der p-Oxy- α -phenylcinchoninsäure*, (V), $\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{NO}_3$, (Z. 295—300° unter Bräunung; glasglänzende Blättchen und Prismen von geringer, ins Rötliche spielenden Färbung aus absol. A.; swl. in absol. A.), erhalten aus p-Oxyanilin,

Brenztraubensäure und Benzaldehyd nach der DÖBNER'schen Methode: 1. *Neutrales Kupfersalz*, $[(HO)^4.C_6H_4(C_6H_5)^2.N.CO_2]_2Cu$, gelbgrünlicher Nd. — 2. *Basisches Kupfersalz*, $(HO)^4.C_6H_4(C_6H_5)^2.N.CO_2.Cu(OH)$, grüner Nd. — 3. *Silbersalz*, $(HO)^4.C_6H_4(C_6H_5)^2.N.CO_2Ag$, grauweißer Nd. — 4. *Salzsäures Salz*, $(HO)^4.C_6H_4(C_6H_5)^2(CO_2H)^2.N.HCl$, hellgelbe, glänzende Nadelsterne. — 5. *Chlormethylat*, $C_{16}H_{11}O_8N.CH_2Cl$, (F. 248°, grüngelbe, glasglänzende Blättchen aus A. und Ä.; ll. in W. unter Dissoziation in HCl und Betaïn), erhalten durch Entmethylierung des Chlormethylats der p-Methoxy- α -phenylcinchoninsäure mittels rauchender Salzsäure bei 230—235°. — 6. *Methylbetaïnverb.*, $C_{16}H_{11}O_8N.CH_3$, (F. 234°, körnige, kaum gefärbte Kryställchen aus A. mittels Ä.), erhalten aus dem Chlormethylat mittels feuchten Silberoxyds; in Alkalien ll. mit zunächst gelber, dann rot, schließlich braun werdender Farbe. Oxinsäuren werden bei dieser Zersetzung nicht gebildet.

Anhang: Hinsichtlich der Löslichkeit der substituierten Cinchoninsäuren zeigte sich, daß dieselbe (in A.) durch Entestern der Methoxylgruppen ungefähr auf $\frac{1}{5}$ herabgedrückt, dagegen durch den Eintritt des Phenylrestes in die α -Stellung auf nicht ganz das Doppelte erhöht wird.

Folgende Ester krystallisieren aus Ä. meist in farblosen, glänzenden Nadeln und Säulen, aus A. in kurzen Prismen und zersetzen sich bei höherer Temperatur unter Rückbildung der freien Säure und Bildung eines terpenartig riechenden Prod.

Methylester:

- der α -Phenylcinchoninsäure, F. 61°,
- „ p-Methoxycinchoninsäure, F. 85°,
- „ p-Methoxy- α -phenylcinchoninsäure, F. 111°,
- „ p-Oxy- α -phenylcinchoninsäure, F. 148°.

Äthylester:

- der p-Methoxy- α -phenylcinchoninsäure, F. 105°.

(LIEBIG'S Ann. 232. 85—107. 10/10. [26/7.] Freiburg i/B. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

H. KUNZ-KRAUSE, *Beiträge zur Kenntnis des Emetins*. In weiterer Ausführung der vorläufigen Notiz (S. 764) berichtet der Vf. über die seit seiner früheren Arbeit (87. 1082) angestellten Unterss. über das Emetin. Das *Methylemetoniumhydroxyd* wurde einer weiteren Reinigung unterzogen u. in Form eines amorphen, goldgelben Pulvers erhalten. Auch ein Carbonat der Base wurde dargestellt; dasselbe scheint beim Liegen an der Luft einen Teil der Kohlensäure zu verlieren. Das Sulfat wurde in Form feiner, elastischer, palmwedelartig gruppiert, in W. ll. Nadeln erhalten, die jedoch nicht von dem beigemengten Harz befreit werden und auch nicht in größerer Menge bereitet werden konnten. Auch das *Äthylemetoniumhydrat* wurde bereitet. An die Mitteilung seiner Ergebnisse schließt der Vf. eine Polemik gegen die Arbeit von PAUL und COWNLEY (S. 624). Die Existenz zweier Basen, des eigentlichen *Emetins*, $C_{14}H_{22}NO_3$, und des *Cephaëlins*, $C_{14}H_{20}NO_3$, in dem früher als einheitlichen Körper angesehenen Emetin ist durch die Analysen nicht genügend bewiesen, u. die aufgestellten Formeln widersprechen auch dem Gesetz der paaren Atomzahlen. (Arch. der Pharm. 232. 466—81. 22/10. Lausanne.)

BODLÄNDER.

H. SPIRGATIS, *Nochmals über das Scammoniumharz*. Auf POLECK's Bemerkungen (S. 328) replizierend, weist der Verf. darauf hin, daß der von ihm gefundene Bariumgehalt des Salzes der Jalapinsäure auch durch W. MAYER und durch KROMER bestätigt wurde, während der von POLECK gefundene Bariumgehalt von keinem anderen erhalten wurde. In allen Fällen werden zum Vergleich nur die durch längeres Kochen des Harzes mit Barytüberschuß hergestellten Salze herangezogen. (Arch. der Pharm. 232. 482—86. 22/10.)

BODLÄNDER.

A. Partheil, *Zur Frage der Identität von Cytisin u. Ulexin*. Den Ausführungen von PLUGGE gegenüber hält der Vf. nochmals seinen Prioritätsanspruch für den Nachweis der Identität von Cytisin und Ulexin aufrecht. v. D. MOER hat für Cytisin die falsche Formel $C_{11}H_{16}N_2O$ aufgestellt; erst der Vf. hat nachgewiesen, daß beiden Alkaloiden die Formel $C_{11}H_{14}N_2O$ zukommt. (Arch. der Pharm. 232. 486—88. 22/10. Marburg.)
BODLÄNDER.

S. G. Hedin, *Ein neues Spaltungsprodukt der Hornsubstanz*. Schon längst bekannte Spaltungsprodd. des Horns sind Tyrosin, Leucin, Asparaginsäure, Glutaminsäure, H_2S und NH_3 . Außerdem entstehen nach dem Vf. auch Lysin und Lysatin bei der Spaltung des Horns. Bei seinen fortgesetzten Verss. über die Spaltungsprodd. des Horns hat Vf. Hornspäne mit etwa der vierfachen Menge 20%iger HCl u. etwas Zinnchlorür 96 Stunden gekocht. Unter den Prodd. liefs sich eine Base nachweisen, die, als Silbersalz abgeschieden, die Formel $AgNO_3 \cdot C_6H_{14}N_4O_3 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ ergab. Ein anderes Silbersalz derselben Base hatte die Formel $AgNO_3 \cdot C_6H_{14}N_4O_3 \cdot HNO_3$. Das erste Salz ist in W. ziemlich wl., unl. in A. u. Ä., das zweite ist in W. ll. u. ebenfalls in A. und Ä. unl. Das salpetersaure Salz der Base $C_6H_{14}N_4O_3 \cdot HNO_3 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ wurde auch dem Salze $AgNO_3 \cdot C_6H_{14}N_4O_3$, nach Entfernung des Silbers mit H_2S u. Konzentration der Lsg. erhalten. Es bildet eine kreideweisse, aus mikroskopischen Nadeln bestehende M. Eine Lsg. dieses Salzes in W. l. in der Wärme Kupferoxydhydrat auf, und beim Erkalten der gesättigten Lsg. scheiden sich dunkelblaue, prismatische Krystalle aus, deren Zus. der Formel $Cu(NO_3)_2 \cdot 2C_6H_{14}N_4O_3 \cdot 3H_2O$ entsprach. Die von dem Vf. unter den Spaltungsprodd. des Horns aufgefundene neue Base hat die Zus. des Arginins von SCHULZE und STEIGER und ist wahrscheinlich mit demselben identisch. Als sicher gestellt darf man aber die Sache noch nicht ansehen. Die nähere Unters. der neuen Base behält sich Vf. vor. (Ztschr. physiol. Chem. 20. 186—92. 18/10. Lund, med.-chem. Laborat.)
SACHSSE.

Thomas B. Osborne u. Clark G. Voorhees, *Die Proteide des Baumwollsamens*. Durch W. läfst sich aus dem Baumwollsamens kein Globulin ausziehen, wohl aber eine Proteose in geringen Mengen. Durch Extraktion mit 10%iger Chlornatriumlsg. wird ein Globulin ausgezogen. Die Lsg. wird bei 44° trübe, bei 64° scheiden sich Flocken aus, und das Filtrat von diesen trübt sich bei 70° und giebt einen neuen Nd. bei 93°. Die verschiedenen aus dem Baumwollsamens durch Extraktion mit Kochsalzlsg. ausgezogenen Präparate hatten nach sorgfältiger Reinigung identische Eigenschaften u. Zus. Es ist also nur ein salzlösliches Globulin im Baumwollsamens enthalten, welches wahrscheinlich mit dem im Weizen, Mais, Hanf, Rhicinusamen, Kürbis- u. Leinsamen enthaltenen identisch ist u. vom Vf. als Edestin bezeichnet wird.

Edestin aus:

	Weizen.	Mais.	Hanf.	Rhcinus.	Kürbis.	Flachs.	Baumwollsamens.
C . . .	51,03	51,71	51,28	51,31	51,66	51,48	51,71
H . . .	6,85	6,85	6,84	6,97	6,89	6,94	6,86
N . . .	18,39	18,12	18,84	18,75	18,51	18,60	18,64
S . . .	0,69	0,86	0,87	0,76	0,88	0,81	0,62
O . . .	23,04	22,46	22,17	22,21	22,06	22,17	22,17

Durch Extraktion mit Kalilauge wurde aus dem durch Kochsalzlsg. erschöpften Baumwollsamens ein Eiweiskörper ausgezogen, der auf keine Weise von beigemengten Farbstoffen und anderen Verunreinigungen befreit werden konnte. — Von dem Gesamtstickstoff des Baumwollsamens sind 2% als Proteose, 42,3% als salzlösliches

Globulin, 44,3%, als in Salzlauge unl., in Kalilauge l. Proteid und 11,4% in unl. Form vorhanden. (J. Amer. Chim. Soc. 16. 778—85. Nov.) BODLÄNDER.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Isaëff und W. Kolle, *Experimentelle Untersuchungen mit Cholera-vibrionen an Kaninchen*. Kaninchen erkranken und sterben nach Einspritzung von Cholera-vibrionen in die Blutbahn, um so sicherer unter sonst gleichen Bedingungen, je jünger sie sind; bei relativ großen Dosen von Vibrionen erfolgt der Tod innerhalb 18 Stunden unter dem Bilde einer akuten Vergiftung. In diesem Falle sind im Blute und in den Organen Kommabacillen vorhanden, im Darminhalte gar keine oder nur vereinzelt. Wenn die untere Grenze der Dosis getroffen wird, nach deren Einverleibung die Tiere in kurzer Zeit sterben, so ist das Blut bisweilen steril. Die im Darm makro- und mikroskopisch vorhandenen Veränderungen, sowie die Durchfälle während des Lebens sind daher als Folge der Wirkung von Giftstoffen aufzufassen, die von im Blute zu Grunde gehenden Cholera-vibrionen geliefert werden. Diejenigen Tiere, welche die ersten 18 Stunden nach der Infektion überstanden haben, erkranken im Laufe der nächsten Tage mit Durchfällen und sterben zum großen Teile innerhalb einiger Zeit an einer Darmerkrankung, welche ein vollständiges Analogon der menschlichen Cholera bildet. In den typischen Fällen finden sich in dem Inhalt des geröteten u. seines Epithels beraubten Darmes die KOCH'schen Bacillen in Reinkultur, wogegen sie in den Organen und im Blute selbst mit der Peptonmethode meist nicht aufzufinden sind; wahrscheinlich sind die im Darm junger Kaninchen vorhandenen Coccidien für das Zustandekommen der Darmcholera von großer Bedeutung.

Vom subkutanen Gewebe aus läßt sich diese Darmcholera bei Kaninchen nicht erzeugen; kleinere Dosen der Vibrionen werden dabei reaktionslos vertragen, größere Dosen dagegen verursachen eine zuweilen zum Tode führende lokale Eiterung. Nach intraperitonealer Injektion der Vibrionen sterben die Kaninchen wie Meerschweinchen unter dem Bilde einer akuten Intoxikation; dabei vermehren sich die Vibrionen vornehmlich im Peritonealsack, treten aber nach großen Dosen auch ins Blut über. Dagegen fehlen sie im Darminhalte. Ohne Anwendung gewisser, den Darm, speziell das Darmepithel, schädigender Mittel, wie A., Opium, gelingt es, junge Kaninchen auch durch Einführung von Cholera-vibrionen in den Magen nach Neutralisation von dessen saurem Saft zu töten; ältere Tiere dagegen scheinen refraktär gegen Cholera bei dieser Infektionsweise zu sein. Die ca. gleiche Erkrankungs- und Sterblichkeitsziffer erhält man, wenn man die Vibrionen direkt in eine Schlinge der dünnen Därme nach Eröffnung der Bauchhöhle spritzt.

Bei den Kaninchen, welche nach der Infektion durch Cholera-vibrionen per os nicht sterben, sind zuweilen einige Wochen nach dem Zeitpunkte der Infektion in dem Blute spezifisch immunisierende Körper nachweisbar, eine Thatsache, welche mit ziemlicher Sicherheit den Schluß zuläßt, daß die betreffenden Tiere an Darmcholera erkrankt waren. Gegen die Giftstoffe der Cholera-vibrionen sind die Kaninchen ungleich weniger empfindlich, als Meerschweinchen; unter den Symptomen der Vergiftung treten nach intravenöser Einverleibung des Giftes Durchfälle in den Vordergrund des Bildes; beim Tode finden sich die dünnen Därme stark gerötet und mit flüssigem Inhalte, dem nekrotische Epithelzellen beigemengt sind, gefüllt, die Leber ist verfettet. (Z. Hyg. 18. 17—41. Inst. f. Infektionskrankh. Berlin.) PROSKAUER.

L. Grimbert, *Der Kommabacillus in seinen Beziehungen zur Cholera asiatica*. Vf. giebt eine kurze Übersicht über die Eigenschaften, welche den KOCH'schen Vibrionen charakterisieren, so z. B. das charakteristische Wachstum auf Gelatine, sowohl in

Plattenkolonien, als auch als Stichkultur (welche letztere man besser nicht als diagnostisches Merkmal verwenden sollte. D. Ref.), ferner die Fähigkeit, Indol u. Nitrite zu bilden und daher auf Zusatz von Säure die „Cholera-rotreaktion“ zu liefern, endlich die pathogenen Eigenschaften gegen Tiere. Er kommt dann auf die Isolierung anderer Vibrionen, sowohl aus dem Darminhalt, als aus W., welche dem Cholera-vibrio sehr ähnlich sind und zu der (durchaus falschen, d. Ref.) Annahme geführt haben, daß der letztere in verschiedenen Formen aufzutreten vermag. Es folgt eine Aufzählung der Fälle, in denen man im Flußwasser (in Frankreich) die verschiedenen cholera-rotbildenden Vibrionen gefunden hat, die nicht Cholera waren. (Vf. ist hier in einem Irrtum befangen; der Eintritt der Cholera-rotreaktion in Reinkulturen von Vibrionen auf Peptonwasser zeigt nur, daß man es mit verdächtigen Vibrionen zu thun hat, unter denen sich Cholera-bacillen befinden können. Es ist dann die zweite Aufgabe, die Vibrionen als Cholera-bacillen zu identifizieren, dazu gehört das charakteristische Aussehen der Kolonien auf Gelatineplatten, das einzig u. allein schon genügen kann, die Diagnose auf Cholera zu stellen, die Tierpathogenität bei intraperitonealer Injektion und das Auflösen der Cholera-vibrionen im Peritonealsaft cholera-immuner Tiere. D. Ref.) In Frankreich hat man nur im W. der Seine und in Wasser aus Versailles echte KOCH'sche Vibrionen gefunden. Verfasser nimmt an, was mit den in Deutschland während der letzten Epidemien 1892 bis 1894 gemachten Erfahrungen im Widerspruch steht, daß, um Cholera hervorzurufen, noch ein zweiter, bisher uns noch unbekannter Bacillus mitwirken müsse. Wenn bei dem einen Menschen die Cholera-erkrankung schwerer, bei einem zweiten leichter verläuft, so geht es hier, wie bei anderen Infektionskrankheiten, es sind individuelle Gründe (Disposition) vorhanden. Aus einer leichten Erkrankung kann sofort, wie dies häufig beobachtet worden ist, eine sehr schwere werden, wenn z. B. der Infizierte sich einen Ernährungsfehler u. dgl. zu Schulden kommen läßt. (J. Pharm. Chim. [5.] 30. 388—96. 1/11.)

PROSKAUER.

B. Proskauer und M. Beck, Beiträge zur Ernährungsphysiologie des Tuberkelbacillus. I. Zur Züchtung von Tuberkelbacillen wurden bisher nur eiweißbaltige Nährmedien, glycerinhaltige Peptonbouillon, Kartoffelinfus (91. I. 462; 93. I. 658) benutzt, indem man annahm, daß der Tuberkelbacillus als echter Parasit große Ansprüche an die Nährstoffe stelle. KÜHN (93. II. 1095) hat zuerst einen eiweißfreien, aber sehr kompliziert zusammengesetzten Nährboden, aus Leucin, Tyrosin, Asparagin, Glycerin, Taurin u. den anorgan. Salzen des Fleisches angegeben, auf welchem, wie sich auch die Vf. überzeugten, der genannte Bacillus sehr üppig wächst. Die Vf. haben die Frage der Ernährung der Tuberkelbacillen aufgenommen und ermittelt, welche chemischen Verbb. organischer Art, und welche Mineralstoffe diese zum Aufbau ihrer Zellen verwerten können. In vorliegender Arbeit sind die Nährböden ihrer qualitativen Zus. nach aufgezählt, und soll die quantitative Zus., d. h. die Menge der Stoffe, welche von dem Bacillus verbraucht werden, in einer späteren Mitteilung angegeben werden.

Ohne näher auf die einzelnen, nach Hunderten zählenden Vers. einzugehen, ergab es sich, daß die Tuberkelbacillen schon auf einer Nährflüssigkeit von sehr einfacher Zus. üppig sich vermehren, u. daß die meisten der von KÜHN gebrauchten Nährstoffe nicht nötig sind. Als Stickstoffsubstanz verzehrt der Tuberkelbacillus Amidverbb., besonders günstig ist u. a. Leucin, Asparagin, Alanin, Glykokoll, Biuret, ferner die Ammoniumsalze der Citronensäure, der Milchsäure, Weinsäure, Äpfelsäure, Bernsteinsäure, Oxalsäure, Schleimsäure; ja selbst Ammoniumsulfat, -chlorid, -carbonat liefern den Stickstoff, wenn andere C-haltige Stoffe vorhanden sind. Als nicht, bzw. wenig geeignet erwiesen sich Sarcosin, Betain, Hippursäure, Formamid, Harnstoff, Alloxan, Harnsäure, Coffein, Guanin, Guanidin, Lecithin und ähnliche mehr. Den Kohlenstoff können für das Wachstum die Kohlehydrate liefern, be-

sonders günstig ist Dextrose, Rohrzucker, Stärke, Dextrin, ferner die mehratomigen Alkohole, wie Mannit, Dulcit, Isodulcit. Von Mineralsalzen hat sich sowohl das Monokaliumphosphat, als auch das Dinatriumphosphat in Verbindung mit MgSO_4 bewährt. Kochsalz können die Tuberkelbacillen völlig entbehren. Alle Nährflüssigkeiten enthielten Glycerin, u. zwar anfangs 4%, später nur 1, bzw. 1,5%. In einer Anzahl von Verss. war nämlich nach einer eigens für diesen Zweck ausgearbeiteten Methode das Glycerin vor und nach dem Wachstum der Tuberkelbacillen (bei achtwöchentlicher Wachstumsperiode) bestimmt worden, und dabei hatte es sich ergeben, daß der Verbrauch an Glycerin seitens der Tuberkelbacillen durchschnittlich 1,5% betrug.

Als Beispiele für die Zus. der aus diesen Verss. resultierenden Nährböden seien folgende angeführt: 1. 0,2% NH_4Cl , 1,5% Glycerin, 1% Dextrose, 0,5% KH_2PO_4 , 0,25% MgSO_4 ; oder statt der Dextrose 1% Rohrzucker. — 2. 0,6% Dulcit, 0,2% Ammoniumtartrat, 1,5% Glycerin, Mineralsalze wie vorhin. — 3. Magnesiumcitronat 0,25%, 0,2% Ammoniumsulfat, 1,5% Glycerin, 0,5% KH_2PO_4 . — 4. 0,3% Ammoniumsulfat, 0,25% Magnesiumcitronat, 1,5% Glycerin, 0,5% KH_2PO_4 . — 5. 0,4% Ammoniumtartrat, 0,25% Mg-Citronat, 1,5% Glycerin u. 0,5% KH_2PO_4 . — 6. Ammoniumcitronat 0,4%, 1,5% Glycerin, 0,5% KH_2PO_4 , 0,25% MgSO_4 . — 7. Magnesiumlaktat 0,25%, Glycerin 1,5%, Ammoniumsulfat 0,3%, KH_2PO_4 0,5%. — 8. Selbst eine Leg. von 0,35% käuflichem Ammoniumcarbonat, 0,5% KH_2PO_4 , 0,25% MgSO_4 u. 1,5% Glycerin war geeignet zur Züchtung der Tuberkelbacillen, welche zwar anfangs auf der Leg. ein verzögertes, später aber ein üppiges Wachstum zeigten. Andere Verss. erstreckten sich darauf, für das Glycerin einen geeigneten Ersatz zu finden; doch zeigten dieselben, obwohl alle möglichen Klassen von Verbb. der organischen Chemie berücksichtigt wurden, wie mehratomige Alkohole, Kohlehydrate, Fette und Öle, Glykoside, daß das Glycerin Eigenschaften besitzen muß, welche besonders günstig für die Tuberkelbacillen sind. Von allen organischen Verbindungen zeigt nur die Stärke, als Glycerinersatz, einige Nährkraft, vermag aber durchaus nicht mit dem Glycerin zu konkurrieren. Man wird also das Glycerin am vorteilhaftesten beibehalten können.

Die Ansprüche an die Quantität der N- und C-haltigen Nährstoffe, sowie an die Mineralsalze sind ebenfalls sehr geringe; die oben angeführten Mengen können ganz bedeutend reduziert werden, ohne daß die Üppigkeit des Wachstums darunter leidet. Schwefel genügt zum Aufbau der Tuberkelkörper schon in einer Menge, wie er sich als Verunreinigung (in Form von Sulfat) in der käuflichen Soda vorfindet. Durch diese Nährböden, welche chemisch definierte und bestimmbare Verbb. enthalten, wird auf synthetischem Wege von den Tuberkelbacillen die wirksame Substanz, das Tuberkulin, aufgebaut, und ist es ersichtlich, daß sich die Darst. derselben aus diesen Legg. viel leichter muß ermöglichen lassen, als bei Benutzung von Peptonen des Handels, welche ein Gemisch wenig oder gar nicht bestimmt definierter chem. Körper vorstellen. (Z. Hyg. 18. 128—52. [27/6.] Instit. für Infektionskrankh. Berlin.)

PROSKAUER.

Physiologische Chemie.

G. Quincke, *Über freiwillige Bildung von hohlen Blasen, Schaum und Myelinformen durch ölsäure Alkalien und verwandte Erscheinungen, besonders des Proto plasmas*. Es werden zahlreiche Beobachtungen über das Verhalten von Ölsäure, ölsäuren Salzen und W. mitgeteilt. Zur Erkennung der Bindung u. Abspaltung von freiem Alkali wurde Methylenblau angewandt, welches zwar von trockener Ölsäure nicht aufgenommen wird, wohl aber von wasserhaltiger Ölsäure. Die durch die Einw. von viel Alkali u. wenig W. auf Ölsäure entstehende schleimige Seifenmasse besteht aus Krystallen von neutralem ölsäuren Alkali und einer konz. wss. Leg. desselben,

welche von dünnen, zusammenhängenden Scheidewänden von fester Seife eingeschlossen sind. Diese Scheidewände sind aus fl., zusammenhängenden Ölsäurelamellen des primär gebildeten Ölsäureschaumes durch die Einw. von Alkali entstanden. Bringt man die schleimige Seifenmasse mit mehr W. in Berührung, so bilden sich an der Berührungsfäche dünne Ölsäureschichten infolge Zers. von ölsaurem Alkali. In der Ölsäure ist W. l., und dasselbe diffundiert durch die Ölsäurewand zu den in dieser eingeschlossenen Seifenkrystallen. Hierdurch bilden sich Myelinformen, d. h. kolbenartige Auswüchse, die aus doppelbrechenden Krystallen oder einer zähflüssigen M. von ölsaurem Alkali in einer Hülle von fl. Fett oder Ölsäure bestehen. Diese schon von VIRCHOW beobachteten Myelinformen ändern sich durch Aufnahme von W., u. es zeigen sich eigentümliche Bewegungserscheinungen, wodurch die hohlen, mit Seifenkrystallen gefüllten Säcke von Ölsäure zu hohlen, langen, mit schleimiger M. oder Seifenkrystallen gefüllten Ölsäurefäden ausgezogen werden. Wegen der Oberflächenspannung an der Grenze von Ölsäure und umgebender Fl. ziehen sich diese Ölsäurefäden wieder zusammen und bilden einzelne Hohlkugeln oder Blasen, die sich in eigentümlicher Weise verteilen. Namentlich sammeln sich die entstehenden Ölsäurelinsen auf den Durchschnittslinien der Schaumblasen an, u. die Anordnung derselben zeigt eine große Ähnlichkeit mit der Anordnung der Sterne des Fixsternhimmels. Der Vf. glaubt, daß es möglich sein wird, den Zusammenhang u. die Ursache beider Erscheinungen zu ermitteln, wenn man die Kräfte der NEWTON'schen Gravitation im unendlich großen Weltraume u. die Molekularkräfte, die in den dünnen Öllamellen einer Schaumblase wirken, auf dieselben Gesetze zurückgeführt haben wird.

Die von einer Haut fl. Ölsäure umgebenen doppelbrechenden Krystalle bieten einen ähnlichen Eindruck wie die „fließenden Krystalle“ von Benzoylcholesterin, Azoxyanisol und anderen Substanzen, welche O. LEHMANN beobachtet hat. Der Vf. glaubt, daß auch die von LEHMANN beobachteten Erscheinungen sich dadurch erklären lassen, daß Krystallfragmente von einer öligen Fl. umgeben sind, die verschieden ist von der Fl., aus welcher die geschmolzene M. besteht. Die beiden Fl. haben eine verschiedene Oberflächenspannung, wodurch eine Vereinigung derselben verhindert wird. — Eine große Menge zusammenhängender Blasen oder Schaum, die aus wss. Fl. und zusammenhängenden dünnen Scheidewänden von fl. Ölsäure oder festen Seifenlamellen bestehen, verhält sich wie eine schleimige oder gallertartige M. Wahrscheinlich ist es, daß auch die gewöhnlichen, gallertartigen Massen, z. B. halbfester Leim, Weingelee, Hausenblase, Agar-Agar, gallertartige Kieselsäure, geronnenes Eiweiß etc. aus wss. Fl. bestehen, die von vielen zusammenhängenden, unmerklich dünnen Scheidewänden durchzogen ist, welche fest oder fl. sein können, in letzterem Falle aber mit der die Hauptmasse der Gallerte ausmachenden wss. Fl. nicht mischbar sein dürfen. Auch das Protoplasma zeigt Struktur u. Bewegungserscheinungen, die denen von Ölschäumen mit fl. oder festen Scheidewänden sehr ähnlich sind. Es ist wahrscheinlich, daß das Eiweiß ähnlich wie ein Alkali auf das im Protoplasma enthaltene Öl wirkt und damit eine seifenartige M. giebt. Die Priorität und die Richtigkeit der Ansicht von der Analogie der Bewegungserscheinungen im Seifenschaum und im Protoplasma wird vom Vf. gegen Einwände von BÜTSCHLI und von PFEFFER verteidigt. (WIEDEMANN's Ann. [2.] 53. 593—632. Heidelberg. 25/7.) BODL.

G. de Chalmot, *Die Bildung der Pentosane in den Pflanzen*. Die Pentosane können sich entweder direkt bei dem Assimilationsprozesse bilden, oder sie können aus Hexosen entstehen. Vf. hält nach der Verteilung der Pentosane in der Pflanze die erste Möglichkeit für ausgeschlossen und stellt dagegen folgende Hypothese auf: Die Pentosanmoleküle entstehen in Komplexen von kondensierten Hexosenmolekülen, wo alle oder ein Teil der Aldehydgruppen vor Oxydation geschützt sind, wie wir sie in den Hemicellulosen und Cellulosen vor uns haben. Sie entstehen durch Oxy-

dation und Abspaltung von den endständigen Alkoholgruppen der Glucose- und Galaktosemoleküle. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 2722—25. 29/10.) SACHSE.

M. Siegfried. *Über Fleischsäure.* Die *Fleischsäure* findet sich als *Phosphorfleischsäure*, d. i. gepaart mit Phosphorsäure, im Muskel. Die Kalk- und Barytsalze der Phosphorfleischsäure sind ll. in W., ihre Eisenverb., das *Carniferrin*, enthält das Eisen in halbester Bindung, so daß dasselbe weder mit Schwefelammonium in alkal. Leg., noch mit Ferrocyankalium in essigsaurer Leg. sogleich Fällungen giebt. Das Carniferrin ist leicht resorbierbar und unschädlich. Die Fleischsäure $C_{10}H_{15}N_2O_6$ selbst ist eine einbasische Säure. Analysiert wurde ihr Zinksalz, Kupfersalz, Barytsalz und Silbersalz; die letzteren zwei krystallisieren mit je $2H_2O$. Das wl. Silbersalz enthält ein zweites Atom Silber, wahrscheinlich an Stelle von Imidwasserstoff. Die Fleischsäure addiert 1 Mol. HCl. Das Chlor des Additionsprod. wird durch Silbernitrat in der Kälte nicht gefällt. Die Fleischsäure stimmt nach Zusammensetzung und Rkk. mit dem *Antipepton* überein. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 2762—63. 29/10. [13/10] Leipzig. Chem. Lab. des physiolog. Instituts.) FROMM.

Rudolf Cohn, *Zur Kenntnis des bei der Pankreasverdauung entstehenden Leucins.* Bei Gelegenheit einer Unters. über die durch die Einw. von Pankreas auf Fibrin entstehenden Verdauungsprod. beobachtete Vf., daß die Eigenschaften des dabei erhaltenen Leucins in manchen wesentlichen Punkten von denen abweichen, die man für das Pankreasverdauungsleucin gewöhnlich angeben findet. Während das Pankreasleucin bei 170° schmelzen soll, schmolz das fragliche Leucin im zugeschmolzenen Röhrchen scharf bei $275\text{--}276^\circ$ unter Zers. Erhitzt man das neue Leucin im offenen Röhrchen ganz langsam, so verflüchtigt es sich schon bei 230° , ohne zu schmelzen. Abgesehen von seinem F. unterscheidet es sich auch in seinen Löslichkeitsverhältnissen von dem, was andere Forscher über das Pankreasleucin angeben haben. Am besten stimmt der vom Vf. gefundene F. mit dem des inaktiven Leucins überein, das bei $210\text{--}220^\circ$, ohne zu schmelzen, verdampft, und im zugeschmolzenen Rohre bei 270° schmilzt. Die Versuche, die Vf. anstellte, zeigten indes, daß sein Leucin trotz des übereinstimmenden F. auch mit dem inaktiven Leucin nicht identisch ist. Vf. muß daher sein Leucin für eine besondere Modifikation ansehen und glaubt, daß bei der Pankreasverdauung nicht ein einziges Leucin, sondern eine ganze Reihe von solchen entstehen kann. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 2727—32. 29/10. Königsberg. Lab. für Pharmakol. u. med. Chemie.) SACHSE.

M. Nencki, *Über das Verhalten der aromatischen Oxyketone im Tierkörper.* Vor längerer Zeit hat Vf. gezeigt (79. 21), daß Acetophenon im Tierkörper zu Benzoesäure oxydiert und als Hippursäure ausgeschieden wurde. Um das Verhalten anderer Oxyketone im Tierkörper kennen zu lernen, hat Vf. gemeinschaftlich mit REKOWSKI und KOROLTSCHUK einige Vers. angestellt. Angewandt wurde Gallacetophenon, Resacetophenon und Paraoxypropionphenon. Dabei stellte sich heraus, daß alle diese drei Oxyketone im Tierkörper nicht zu den entsprechenden Carbonsäuren oxydiert, sondern als Ätherschwefelsäuren und in Verb. mit Glykuronsäure ausgeschieden werden. *Resacetophenon*, $C_6H_5(OH)^1(OH)^2COCH_3^4$, wird von mittelgroßen Hunden in Dosen von 2—4 g täglich auch bei längerer Fütterung gut vertragen. Im Harn wurden erhalten: *Resacetophenonschwefelsäure*, $(C_6H_5)(COCH_3)(OH)(OSO_3H)$, und *Resacetophenonglykuronsäure*, $C_{14}H_{15}O_8H_2O$. Gleichwie von Hunden wird auch von Kaninchen das Resacetophenon als Ätherschwefelsäure und mit Glykuronsäure gepaart ausgeschieden. Als Ätherschwefelsäure u. mit Glykuronsäure gepaart wird auch das *Propionylphenol* oder *Paraoxypropionphenon*, $C_6H_5(OH)^1(COCH_2CH_3)^4$, von Hunden u. Kaninchen ausgeschieden. Mit dem Gallacetophenon, $C_6H_5(OH)^1(OH)^2(OH)^3(COCH_3)^4$, hat schon früher REKOWSKI Vers. angestellt u. gefunden, daß auch dieses Keton von Hunden u. Kaninchen, teilweise als Ätherschwefelsäure,

teilweise mit Glykuronsäure gepaart, von Hunden und Kaninchen ausgeschieden wird. Aus den Verss. des Vf. geht also hervor, daß, sobald ein aromatisches Keton freie Hydroxyle enthält, wodurch die Möglichkeit einer Paarung mit Schwefelsäure oder Glycuronsäure gegeben ist, eine Oxydation der in ihm enthaltenen Seitenkette im Tierkörper nicht stattfindet. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 2732—36. 20/10.) SACHSSE.

Rudolf Cohn, *Das Verhalten einiger Chinolinderivate im tierischen Körper*. Vf. hat *Chinaldin*, *o-Methylchinolin* und *p-Methylchinolin* zu seinen Verss. benutzt. Einem großen Hunde wurden im ganzen 21 g *Chinaldin* subkutan injiziert. Außer dem Auftreten eines großen Abszesses zeigten sich sonst keine schädlichen Nebenwirkungen. In dem Harn ließen sich indes keine Prodd. nachweisen, und es hat ganz den Anschein, als ob das *Chinaldin* bis auf verschwindende Reste im Hundeorganismus zerstört wird. Bei Kaninchen wirkt das *Chinaldin* giftig. Bei subkutaner Injektion von 0,7 g pro Tag gehen die Tiere unter Auftreten einer intensiven Hämoglobinurie zu Grunde. Geht man mit der Injektion auf die Hälfte herunter, so werden die Tiere sehr matt, erholen sich aber nach Verlauf einiger Stunden wieder. Vf. konnte so an 4 Kaninchen allmählich 22 g verabreichen. Das *Chinaldin* scheint aber auch im Organismus des Kaninchens einer vollständigen Zers. anheimzufallen. *o-Methylchinolin* wirkte auf Kaninchen so giftig, daß von den Verss. Abstand genommen werden mußte, darauf gab Vf. das *o-Methylchinolin* einem großen Hunde subkutan in 20%iger Lsg. in Olivenöl, und zwar zweimal täglich je 1 g. Der Hund kam sehr herunter, Abszesse bildeten sich nicht. Das *o-Methylchinolin* schien aber auch bei dem Hunde einer vollständigen Zers. zu unterliegen. *p-Methylchinolin* wird im Organismus des Hundes ebenfalls fast ganz zerstört, nur etwa 7% entgehen dem Zerfalle und werden in Form von Chinolincarbonensäure gefunden. (Ztschr. physiol. Chem. 20. 210—18. 18/10. Königsberg i. Pr. Lab. für Pharmak. u. med. Chemie.) SACHSSE.

Th. Bokorny, *Toxikologische Notizen über einige Verbindungen des Tellur, Wolfram, Cer, Thorium*. Die Versuche des Vf. erweisen, daß freie Tellursäure ($\text{H}_2\text{TO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$), in 0,1%iger Lsg. für niedere Pflanzen und Tiere (*Spirogyra communis*, *Sp. nitida*, *Conferva*, *Pediastrum*, *Diatomeen* etc., *Infusorien* etc.) als unschädlich bezeichnet werden kann. Ähnlich verhält es sich mit einer Lsg. von tellursaurem Kalium. Wolframsaures Natrium, $\text{Na}_2\text{WO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$, erwies sich ebenfalls als ungiftig (auch in 0,2%iger Lsg.), während das dem Wolfram nahestehende Uran, wie WORSCHILSKY gezeigt hat, giftige Salze bildet. Cersulfat hat schwach giftige Wirkung; es hat toxikologisch einige Ähnlichkeit mit dem derselben Gruppe wie das Cer angehörigen Blei, wenn es auch ein bedeutend schwächeres Gift ist. Thoriumsulfat ist auf niedere Pflanzen und Tiere ohne schädliche Einwirkung. (Chem.-Ztg. 1894. 1739. 7/11.) MEYER.

Medizinische Chemie.

Richard Schneider, *Über die Stickstoffbilanz bei Kranken, die an Herzklappenfehlern leiden*. Bei Herzkranken kommen unter gleichbleibenden Ernährungsverhältnissen mäÙige Schwankungen der Wasser- und Stickstoffelimination vor, die im Allgemeinbefinden nicht widerspiegelt werden. Dabei brauchen W.- und N.-Bilanz nicht proportional sich zu ändern, sondern sie können sogar entgegengesetzte Richtung einschlagen. Trotz enormer Diurese kann mäÙige N-Retention erfolgen, wie dies ein Beobachtungsfall ergab; doch konnte hierbei nicht festgestellt werden, ob es sich um Retention harnfähiger Substanzen oder um Eiweißmästung handelte. Mitten in die Periode von ödematöser Anschwellung, von W.- und N-Retention können sich

einzelne Tage mit bedeutend gesteigerter N-Elimination einschieben. Die Wasserausscheidung braucht diese Bewegung nicht mitzumachen. Die Zurückhaltung des W. ist — im Gegensatz zum häufigen Verhalten bei Nierenkranken — bei Herzkranken verhältnismäßig sehr viel bedeutender, als die N-Retention. In der Ödemflüssigkeit einer Herzkranken wurde sehr wenig harnfähige N-Substanz (Harnstoff) gefunden; es waren an letzterem 0,0384% anwesend. Die Resorption des Fettes erfolgt mit Kompensationsstörungen in sehr beschränktem Maße. (Diss. Berlin. 1894. Juli. II. Med. Klinik.)

PROSKAUER.

Julius Katz, *Einfluss der Harzburger Cordoquelle auf den Stoffwechsel im menschlichen Körper*. Die Verss. stellte Vf. an sich selbst an. Dieselben ergaben, daß der Genuß der genannten Quelle selbst in beträchtlichen Mengen keine Erhöhung des Eiweißzerfalles befürchten läßt, da sich noch ein täglicher N-Ansatz von ca. 1,5 g fand. Wenn sich dieser N-Ansatz im Körpergewicht nicht ausdrückt, im Gegenteil noch ein Gewichtsverlust zu konstatieren ist, so kann dieser sich nur durch eine W.- oder Fettabgabe erklären lassen. Vf. erklärt den Genuß des Brunnens bei Verdauungsstörungen für angezeigt und stellt noch einen Vergleich der Wirkungen der Cordoquelle mit dem Friedrichshaller Bitterwasser, Schwalbacher Eisenwasser u. Levica-Arsen-Eisenwasser an. (Diss. Berlin. 24/4. 1894.)

PROSKAUER.

P. Ehrlich u. H. Kossel, *Über die Anwendung des Diphtherieantitoxins*. Nachdem es gelungen war, durch die Immunisierung größerer Tiere gegen Diphtherie erhebliche Mengen hochwertigen Serums zu gewinnen, wurden zur Prüfung seines Wirkungswertes nach einem einheitlichen Plan Verss. am kranken Menschen angestellt. Vff. wollten Aufschluß über die zweckmäßigste Art der Anwendung, über die erforderlichen Dosen und über die Grenzen der Leistungsfähigkeit des Antitoxins erlangen. Der Bedarf an Serum ist ein außerordentlich wechselnder, je nach der Art des Falles, der Zeit seit der Erkrankung, der Ausdehnung des diphtheritischen Prozesses, dem Entstehen von Mischinfektionen und endlich der Größe des Kindes. Man wird bei einfachen und frischen Fällen der ersten zwei Krankheitstage mit 200 Immunitätseinheiten am ersten und ebenso viel am zweiten Tage auskommen, dagegen bei Tracheotomie und solchen Fällen, wo schwere allgemeine Krankheitserscheinungen vorliegen, als Anfangsdosis mindestens 400 Immunitätseinheiten geben, denen noch im Laufe desselben Tages die gleiche Menge nachgeschickt werden muß. Für leichte Fälle rechnen Vff. insgesamt 400, für schwere 1000—1500 Immunitätseinheiten. Diese Zahlen stellen nur Minimalmengen dar u. können zweckmäßig überschritten werden; bei Erwachsenen müssen entsprechend dem höheren Körpergewichte noch größere Mengen verwandt werden. Die Todesfälle, welche Vff. bei der Serumbehandlung dennoch beobachtet haben, kamen bei solchen Patienten vor, bei denen einmal der Prozeß sich weit in die Bronchien fortgesetzt hatte, so daß auch nach der Tracheotomie eine Verbesserung der Atmung nicht mehr stattfand; dann bei solchen, wo schon vor Beginn der Behandlung Mischinfektionen vorlagen, und schließlich da, wo schwere Organveränderungen, insbesondere myokarditische Prozesse vorlagen. (Z. Hyg. 17. 486—88. Berlin. Inst. f. Infektionskr.)

PROSKAUER.

A. B. Griffiths, *Über ein aus dem Harn von Pleuritiskranken ausgezogenes Ptomain*. Das Ptomain wurde dadurch isoliert, daß der mit Natriumcarbonat alkal. gemachte Harn, mit dem halben Volum Ä. ausgeschüttelt, die äth. Lsg. mit Weinsäurelsg. behandelt, die untere Schicht abgezogen, mit Natriumcarbonat versetzt und mit einem halben Volum Ä. geschüttelt wurde. Die äther. Lsg. wurde bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet, der Rückstand wurde mit W. und überschüssigem Ätzkalk versetzt, auf dem Wasserbade eingedampft, mit Chlf. behandelt und das Chlf. wurde verdunstet. Hierbei scheidet sich das Ptomain in farblosen, zweiaxigen, rechtwinkligen Tafeln aus, eine Axe tritt senkrecht zu der breitesten Fläche aus, die

Auslöschung ist gerade, die Doppelbrechung stark und die Dispersion beträchtlich. Das Ptomain ist in h. W. ll. und scheidet sich beim Abkühlen in federförmigen Aggregaten von schwachem, hagedornartigem Geruche aus. Es wird durch HCl bei langem Stehen als weißes krystallinisches Chlorhydrat gefällt. NESSLER's Reagens giebt einen hellgelben Nd., der nach längerem Stehen bräunlich wird, während die Leg. fleischrote Farbe annimmt. Beim Erhitzen l. sich der Nd., und die Leg. wird farblos. Ferrocyankalium giebt in der Kälte keinen Nd., nach dem Erwärmen entsteht ein weißer oder hellgelber Nd., der nach längerem Stehen grünlich wird. Ferrichlorid giebt einen weißen Nd. Kaliumkadmiumjodid giebt einen roten, Kaliumwismutjodid einen grünen, Phosphorantimonsäure einen bläulichen und Phosphorwolframsäure einen weißen krystallinen Nd. Die Analyse führt zu der Formel $C_8H_6O_8$. Das Ptomain ist giftig. Es findet sich nicht im normalen Harn und wird vom Vf. *Pleuricin* genannt. (Chem. News 70. 199—200. 26/10.) BODLÄNDER.

Eduard Spiegler, *Über die sogenannte physiologische Albuminurie*. Vf. hatte eine Leg., bestehend aus 8 g $HgCl_2$, 4 g Weinsäure, 20 g Glycerin in 200 W., als Reagens auf Eiweiß empfohlen (93. I. 368), mit der man noch Eiweiß in Verdünnungen 1 : 350 000, nach Einengen des Harnes bis zu 1 : 1 000 000 nachweisen kann. Mittels dieser Rk. hat Vf. die Frage der Eiweißausscheidung bei normalen Individuen studiert. Dabei hat sich herausgestellt, daß Eiweiß in den geringsten Spuren ein so häufiges Vorkommen bildet, daß es nicht möglich war, jedesmal die bestimmte Ursache dieser Albuminurie zu finden. Alles, was das körperliche und das seelische Gleichgewicht tangiert, geeignet ist, zur Ausscheidung von Spuren Albumen durch den Harn zu führen. So z. B. hatten 100 mit Scabies behaftete Personen Spuren von Eiweiß im Harn; selbst geringe Mengen von A. wirken auf die Nierenthätigkeit ein. Ebenso konnte dies bei Personen konstatiert werden, die ausschließlich Fleischkost genossen.

Das Eiweiß ist kein normaler Bestandteil des Harnes, im Sinne wie Harnstoff oder Kochsalz, sondern nur ein sehr häufiger Bestandteil, hervorgerufen durch ganz bestimmte Reize auf die Niere. (Wien. med. Bl. 1894. Nr. 38. Sep. v. Vf. Wien.) PROSKAUER.

E. Roux, *Über die antitoxisch wirkenden Serumarten*. Die antitoxischen Eigenschaften eines Serums müssen als Neutralisationswirkungen aufgefaßt werden, welche sich mit den bakteriellen Giften vollziehen. Diese Wirkungen übt aber nur ein Serum gegen die Gifte desjenigen Mikroben aus, durch welchen die Immunität hervorgerufen worden ist. Ein antitetanisches Serum ist z. B. wirkungslos gegen das Diphtherietoxin, das Anticholeraserum vernichtet nur das von den Cholera bacillen erzeugte Gift, aber nicht das von der Geflügelcholera gebildete Toxin. Vf. stellt sich behufs Erklärung dieser Thatsachen auf den Standpunkt der Phagocytentheorie von METSCHNIKOFF. Die Antitoxine dagegen werden im Einklange mit R. PFEIFFER u. A. als Prodd. der Thätigkeit der lebenden Zelle angesehen u. entstehen wieder durch Einw. uns noch unbekannter Körper oder Erscheinungen auf letztere. Hierfür wird eine Reihe von Beispielen aufgeführt. (Ann. Inst. Pasteur 8. 722—27. Vortr. Intern. Congr. Hyg. Budapest.) PROSKAUER.

El. Metschnikoff, *Der gegenwärtige Stand der Immunitätsfrage*. Vf. beleuchtet kritisch die bisher veröffentlichten Arbeiten, soweit sich dieselben auf die Immunität erstrecken. Seine Schlüsse, die er aus diesen Publikationen und aus seinen eigenen Vers. schließt, gipfeln darin, daß die Vertreter der humoralen Theorien ihre Auffassungen über die Immunität modifiziert haben, in demsie die bakterizide Eigenschaft des Blutes Prodd. der Leukocyten zuschreiben u. zugestehen, daß diese Zellen infolge ihrer Empfindlichkeit sich gegen die durch die Mikroben in Leidenschaft gezogenen Punkte richten. BUCHNER nähert sich der cellularen Interpretation der Immunität.

Auch PFEIFFER ändert seine Ansicht in diesem Sinne, ebenso BEHRING, letzterer besonders dadurch, daß er außer der passiven, den Säften innewohnenden Immunität eine dauernde aktive Immunität, hervorgebracht durch Funktionen der Zelle, zugesteht. Die passive Immunität, hervorgerufen durch das Heilserum oder andere Stoffe (Bouillon, Tuberkulin) reduziert sich auf diese Weise auf eine Anreizung der Zellenrk. Die Theorie, nach welcher die Bakterien durch Sekretionen der eosinophylen Leukocyten vernichtet werden, kann durch die gemachten Erfahrungen als widerlegt gelten, dagegen befindet sich die Phagocytentheorie in Übereinstimmung mit allen seit ihrer Entdeckung bekannt gewordenen Thatsachen; auch lassen sich alle jene Fälle, die sich der Phagocytose nicht anpassen ließen, jetzt durch dieselbe erklären. Die cholerische Peritonitis der Meerschweinchen giebt hierfür ein schlagendes Beispiel; ebenso sind die Degenerationerscheinungen der Choleravibrien in der Peritonealflüssigkeit choleraimmuner Tiere durch die Wirkung der Leukocyten bedingt, welche unter dem Einfluß der Überimpfung modifiziert worden sind. Die Zerstörung der Mikroorganismen im Inneren der Phagocyten kann sich in einem sauren Medium vollziehen, analog den Angaben KOSSEL's bezgl. der Wirkung der Nucleinsäuren; aber der gleiche Vorgang spielt sich auch in einem alkal. Mittel ab, in dem Inhalt der Phagocyten. Diese reagieren nicht allein gegen die Invasion von Mikroorganismen, sondern auch gegen Vergiftungen des Organismus durch die verschiedenen Gifte, gleichgültig, ob dieselben der organischen oder anorganischen Chemie angehören. Vf. verweist auf die Rolle, welche nach KOBERT dem Eisen und Silber in dieser Beziehung zukommt. (Ann. Inst. Pasteur 8. Ber. intern. Congr. f. Hyg. Budapest.) PROSKAUER.

G. Gabritschewsky, *Über die Rolle der Leukocyten bei der Diphtherieinfektion.* Bei acht Fällen von geheilter Diphtherie konnte beobachtet werden, daß nach jeder subkutanen Serumeinspritzung (10—20 ccm) die Zahl der Leukocyten im Blute am Ende der Krankheit vermehrt war, sich zwischen 11 450—25 000 bewegte und sich darauf fortschreitend auf die normale Zahl verminderte. Die gleiche Abnahme der Leukocytose trat in zwei Fällen von Diphtherie ein, die ohne Serumbehandlung geheilt worden war. Dagegen wurde in drei Fällen mit tödlichem Ausgange eine sehr große Anzahl von Leukocyten gefunden, die sich zwischen 29 500—50 000 bewegte. Das gleiche Ergebnis lieferten Tierversuche (Kaninchen), bei welchen die Serumtherapie angewendet worden war.

Nach allen seinen Beobachtungen teilt Vf. der Leukocytose des Blutes bei der Diphtherie einen ganz besonderen Charakter zu, welcher diese Art der Leukocytose von derjenigen bei anderen Infektionskrankheiten unterscheidet. Eine fortschreitende Leukocytose deutet auf einen schlechten Krankheitsverlauf, weshalb die Blutunters. wichtige Anhaltspunkte über den Wert der Therapie zu liefern vermag. Die Diphtheriebacillen werden im Organismus selbst durch die phagocytäre Thätigkeit der Leukocyten vermittelt; die Bacillen an den oberflächlichen Infektionsstellen, z. B. der Schleimhäute, werden von dem infizierten Organismus mechanisch entfernt, und es kommt vor, daß ein kleiner Teil der Bacillen durch Phagocytose nach Loöfung der Pseudomembranen zu Grunde geht. Das Diphtherietoxin besitzt nekrotisierende Eigenschaften; es kann sich auf Zellen des Organismus werfen und verhindert die phagocytose Einw. Das Heilserum macht die Zellen des Organismus weniger empfindlich gegen die nekrotisierende Wirk. des Toxins. (Ann. Inst. Pasteur 8. 673 bis 695. Oktober.) PROSKAUER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Thal. *Vergleichende Untersuchung des beim Aufheben in Elevatoren verdorbenen Roggens und des aus demselben gebackenen Brotes.* Vf. bestimmt das Wasser von

je 7 Proben Korn und je 7 Proben aus diesem Korn gewonnenen Mehles und stellt fest, daß beim Mahlen des Kornes in der Handmühle eine merkliche Menge Wasser verloren geht. Zwei aus verdorbenem Korn gebackene Brote enthielten 41,56%, bezw. 43,12 % Wasser.

Vf. stellt die Resultate seiner Analysen zusammen. Der Stickstoffgehalt der Originalsubstanz nimmt mit fortschreitendem Verderben des Kornes etwas ab, was durch die Bildung flüchtiger Ammoniakverbb. erklärt wird. In der mit W. extrahierten Substanz dagegen nimmt der Stickstoffgehalt mit fortschreitender Verderbnis allmählich zu, was seinen Grund in der Bildung von unl. Eiweißsubstanzen aus l. haben mag. Bei noch weiterem Fortschreiten nimmt auch hier der Gehalt an Eiweiß, wohl durch tiefergehende Zers. desselben, wieder ab. Beim Brot fallen die Resultate beinahe mit denen des entsprechenden Kornes zusammen. Der Ammoniakgehalt des Roggens steigt mit fortschreitendem Verderben. Durch besondere Resultate stellt Vf. fest, daß auch frischer Roggen geringe Mengen von NH_4 enthält, so daß also zur Beurteilung des Kornes nicht die qualitative, wohl aber die quantitative Bestimmung des NH_4 dienen kann.

Der höhere Fettgehalt der verdorbenen Proben und das dunkle harzige Aussehen der Ätherrückstände erregen die Meinung, daß auch das Fett beim Verderben des Roggens oxydiert worden sei. Zur Prüfung dieser Ansicht wird die Substanz nacheinander mit PAe., Ä., und absol. A. extrahiert. Hierbei ergibt sich, daß die durch PAe. extrahierte Fettmenge vom besten bis zum verdorbenen Korn von 1,517 %—1,132 % fällt, während die in absol. Ä. l. Prod., welche gefärbt sind und unangenehm schmecken, von 0,289 %—0,716 % steigen. Die Menge der in A. l. Prod. variiert nur wenig. Der Gehalt des in PAe. l. Fettes ist in den Brotproben geringer, der der in Ä. l. Verbb. größer als in den entsprechenden Roggenproben, aus welchen die Brote gebacken sind. (Pharm. Z. f. Rußland 33. 641—46. 9/10. 657—63. 16/10 u. 673—76. 22/10. Warschau. Chem. Hyg. Lab. des UJASDOW'schen Militärhospitals.) FROMM.

O. Heubner, *Über Kuhmilch als Säuglingsnahrung.* (Forts. S. 896). Vf. geht auf die Sterilisierungsfrage ein und betont, daß durch das Sterilisieren weder der Geschmack, noch der Nährwert der Milch in erheblicher Weise geändert werde. Besonders ist nach den Erfahrungen des Vfs. seit der Einführung des SOXHLET'schen Prinzipes, jede Einzelmahlzeit des Säuglings mit dem Gefäße, in dem sie verabfolgt wird, gemeinsam zu sterilisieren, ein großer Fortschritt in der Frage der Säuglingsernährung gemacht worden. Allerdings ist nachgewiesen worden, daß die nach SOXHLET sterilisierte Milch nicht als keimfrei zu gelten hat, und FLÜGGE (S. 385) hat diesen Vorwurf auf die jetzt in Übung begriffenen Sterilisierungsvers. im allgemeinen ausgedehnt. Mißerfolge hatte Vf. nur so lange zu verzeichnen, als die Milch nicht mit der nötigen Sorgfalt und Sauberkeit gewonnen war; sobald dies der Fall war, hat sich die nach verbesserter Methode im Großen dargestellte sterilisierte Milch als Nahrungsmittel für die Säuglinge des Kinderkrankenhauses, das Vf. leitete, besser als jede andere Ernährungsweise bewährt. „Für einen schweren Nachteil würde es Vf. halten, wenn durch die FLÜGGE'schen Unterss. auf Grund mißverständlicher Zeitungsberichte im Publikum die Meinung erweckt würde, als sei dadurch die Unmöglichkeit einer bakteriellen Reinhaltung der Milch erwiesen, und seien die dahin gerichteten Bestrebungen aufzugeben. Gerade der gegenteilige Schluss ist daraus zu ziehen.“ Das von FLÜGGE gesteckte Ziel, eine vollkommene Sterilisierung zu erreichen, ist noch immer anzustreben. Ehe ein Vers. nicht gemacht ist, Säuglinge dauernd mit absolut keimfrei gemachter Milch zu ernähren, wird man nie ins Klare darüber kommen, wie groß der Anteil der Bakterien an den Schwierigkeiten der künstlichen Ernährung des Säuglings ist.

Einstweilen muß man alle Bemühungen dahin zusammenfassen, den Städten eine möglichst aseptisch gewonnene, möglichst frische und kurze Strecken in reinen Gefäßen transportierte Milch für die Säuglingsernährung zu beschaffen. Daß man eine solche Milch erhalten kann, und zwar das halbe Liter zu 25 und selbst 20 Pfg., dafür geben Molkereien mit Musterställen in Berlin die Beweise. Bezüglich der Form, unter welcher bei einer solchen Milch die zur Zeit mögliche Sterilisierung vorgenommen werden soll, giebt Vf. dem SOXHLET'schen Verfahren den Vorzug, bei dem selbstredend die peinlichste Sorgfalt u. Sauberkeit nicht ausgeschlossen werden darf. Wer die Möglichkeit nicht besitzt, den Soxhletapparat zu kaufen, der kann die einfache Aufkochung im Wasserbade ausführen, wie FLÜGGE (l. c.) sie vorschreibt. Ein halbes Liter Milch wird im nächsten Stalle bald nach dem Melken, ohne sie vorher durchs Seibtuch zu gießen, in einem Literkopf, der sorgfältig gereinigt ist, geholt, zu Hause $\frac{1}{4}$ l W. u. zwei Eßlöffel Milchezucker sogleich zugesetzt u. dann der Topf zugedeckt in einen größeren Topf mit W. gestellt, bis zum Aufwallen und nachher noch $\frac{1}{4}$ Stunde lang gekocht. Dann wird die Milch rasch abgekühlt u. kühl gestellt. Jede einzelne Mahlzeit wird in die sorgfältig gereinigte Saugflasche abgegossen und bis zur Körperwärme wieder erwärmt. Diese Vorschrift erteilt Vf. in seiner Poliklinik. (Berl. klin. Wochschr. 31. 870—73. Berlin.)

PROSKAUER.

Depaire, Fälschung von Kakao und Schokolade. Bei Analyse von dem Verkehr entnommenen Proben ergab sich:

	Wasser. Prozente.	Asche. Prozente.	Für Asche v. 10 g cem $\frac{1}{10}$ N.-HCl z. Neutralisation.	Asche, unl. in HCl.	Fett.	Protein.	Cellulose.	Zucker.
1 Kakao, nicht entfettet .	3,60	2,42	40	1,72	53,32	13,56	21,45	
16 Kakao, entfettet, pul- verisiert	3,40 bis 6,70	4,24 bis 6,10	34 bis 92	1,50 bis 3,40	25,65 bis 39,34	13,56 bis 23,31	11,90 bis 22,38	
3 Kakao, entfettet, mit Al- kalien behandelt	3,50 bis 6,70	6,98 bis 8,70	208 bis 520	1,50 bis 1,70	27,50 bis 30,50	20,00 bis 23,31	16,53 bis 20,03	
Kakaoschalen	9,20 bis 9,56	7,30 bis 9,10			2,25 bis 3,30	13,50 bis 16,85	32,35 bis 33,20	
7 Schokoladen à 3 Fr.	0,63 bis 0,96	1,22 bis 1,75	14 bis 35	0,02 bis 0,08	18,65 bis 23,90	8,75 bis 10,94	7,20 bis 10,21	50,30 bis 58,00
4 Schokoladen à 3,40, 3,50 und 3,75 Fr.	0,55 bis 0,92	1,27 bis 1,60	24 bis 58	0,02 bis 0,08	21,20 bis 24,00	8,75 bis 12,12	5,23 bis 8,22	50,30 bis 55,00
6 Schokoladen à 4 Fr.	0,70 bis 0,98	1,12 bis 1,80	36 bis 78	0,03 bis 0,09	21,95 bis 23,70	6,75 bis 11,00	4,13 bis 8,45	57,20 bis 61,60
1 Schokolade à 5,50 Fr.	1,20 0,80	1,19 1,34	34 18	0,04 0,05	22,15 22,10	6,75 8,54	7,50 8,64	60,00 55,00
2 Schokoladen à 11 u. 12 Fr.	u. 1,20	u. 1,78	u. 26	u. 0,08	u. 24,39	u. 9,50	bis 9,01	bis 58,30

(Vgl. BECKURTS 94. I. 344.) (Rev. intern. falsific. 8. 22—23.) SCHMITZ-DUMONT.

de Molinari, Fälschungen in Belgien. Butter enthielt bis 80%, Margarine, Milch war entrahmt und gewässert, Olivenöl war mit Sesamöl versetzt, Johannisbeer-

sirup war mit Glucose u. künstlichen Farbstoffen aufgebessert, in havariertem *Kaffee* fanden sich Fäulniserreger, in verschimmelter *Cichorie* war *Aspergillus glaucus* und *Penicillium glaucum* vorhanden, *Senfpulver* war mit Weizenmehl (20—75%) gemengt und mit *Curcuma* gefärbt, *Tapioc* enthielt Kartoffelstärke, in *Roggenbrot* wurde Mutterkorn gefunden. *Mehls*. Weizenmehl war mit Bohnenmehl gefälscht, Buchweizenmehl mit Weizen-, Mais- und Reismehl. *Weinessig* hatte Zusatz von Spritessig u. Essigsäure erhalten, in *Safran* wurde BaSO_4 , Na_2CO_3 , KNO_3 , Öl, Blüten von *Calendula*, trockene Muskelfleischfasern nachgewiesen. Konservierte *Erbsen* hielten Pb aus der Lösung, in welcher 67% Pb gefunden wurden. Ein angeschlossener Exkurs über Konservierungsmethoden bringt nichts Neues. (Rev. intern. falsific. 8. 19—22. Lüttich. Staatslaboratorium.) SCHMITZ-DUMONT.

L. Schols und Schöpp, *Fälschungen in Holland*. Enthramte und gewässerte *Milch* fand sich auf dem Markt; Konservierungsmittel wurden in Milch nicht angetroffen. — *Butter* enthielt bis zu 26% Nichtfett; fünf Proben waren reine Margarine. — *Mehle* erwiesen sich bis auf einen Fall ($> 1,5\%$ Asche in Roggenmehl) frei von Alaun, mineralischen Füllstoffen, Mutterkorn, fremden Stärkekörnern. — *Brot* zeigte sich stets normal. — *Würste* enthielten beträchtlichen Stärkezusatz. — *Kaffee* war in einem Falle mit Cichorie versetzt. — *Weinessig* erwies sich einmal zu geringwertig (2,6%). — *Pfeffer* war mit Mineralsubstanz gefälscht (14,9% Asche) u. mit fremder Stärke. — *Fruchtsäfte*. Ein Himbeersirup war Kunstprod. — *Limonade* war künstlich gefärbt u. aromatisiert; Citronenlimonade enthielt in schädlicher Menge Metallverbb. — *Mineralwässer* zeigten vorübergehend Spuren von Cu. — *Küchengerichte* hatten Pb-haltige Glasur. (Rev. intern. falsific. 8. 24—25. Maastricht.) SCHMITZ-D.

Mineralogische und geologische Chemie.

F. Rinne, *Vergleich von Metallen mit ihren Oxyden, Sulfiden, Hydroxyden und Halogenverbindungen bezüglich der Krystallform*. Als Resultat der Zusammenstellung einer sehr großen Anzahl der hierher gehörenden Stoffe nach ihren krystallographischen Eigenschaften stellt der Vf. den Satz auf: „Die Krystallformen der Metalle finden sich bei ihren Oxyden, Sulfiden, Hydroxyden und Halogenverbb. wieder“, und zwar nicht bloß in dem Sinne einer Zugehörigkeit zu einem u. demselben Krystallsystem, sondern auch einer Übereinstimmung nach Typus und Annäherung der Winkelwerte, welche Annäherung auch zwischen Körpern, die verschiedenen Krystallsystemen angehören, eine Brücke schlägt. Vf. schlägt für die Erscheinung den Namen „Isotypie“ vor, beschränkt sich aber „in Anbetracht des Ungewöhnlichen der Verknüpfung“ chemisch so verschiedenartiger Körper „diese bemerkenswerten Verhältnisse als zu prüfende Thatsachen“ zusammenzustellen, ohne im allgemeinen theoretische Folgerungen zu ziehen. Immerhin ist er geneigt, in der Formähnlichkeit der Komponenten die Ursache für die Formbeziehung des Produktes zu diesen Komponenten zu erblicken, wodurch der chemische Vorgang sich ähnlich wie die Mischung isomorpher Körper vollziehen würde.

Der tabellarischen Zusammenstellung, der wir im Folgenden das wesentliche entnehmen, liegen 7 krystallographische Typen zu Grunde:

1. *Der reguläre Typus*: Pt, Au, Ag, Cu, Pb, Hg, Fe, Ni, Zn, Cd, Si, P, Diamant. — Periklas (MgO), ZnO , CdO , FeO , Manganosit (MnO), Bunsenit (NiO), Ag_2O , Rotkupfererz (Cu_2O), SnO , Spinelle ($\text{R}^{\text{II}}[\text{R}^{\text{VI}}]\text{O}_4$), Christobalit bei Erwärmung über 175° (SiO_2), Arsenikblüte (As_2O_3), Senarmontit (Sb_2O_3), Bi_2O_3 . — Zinkblende (ZnS), CdS , FeS , NiS , Metacinnabarit (HgS), Bleiglanz (PbS), Cu_2S , Silberglanz (Ag_2S), Eisenkies (FeS_2) und Verwandte, ZnSe , HgSe , PbSe , ZnTe , CdTe . — Steinsalz (NaCl) und Verwandte, Chlorsilber (AgCl) und Verwandte, Cu_2Cl_2 .

2. Der *Magnesiumtypus* umfaßt die hexagonalen Metalle, Oxyde etc. von holoëdrischer Entwicklung, und solche rhombische Körper, deren Winkelverhältnisse als denen des hexagonalen Systems nahestehend pseudohexagonale Formen bedingen. Die letzteren Bezüge werden in der folgenden Tabelle dadurch zur Geltung gebracht, daß die hexagonale Kombination $\infty P.P.OP$ als rhombische $\infty P.\infty \tilde{P}.\infty P.2\tilde{P}\infty$ gedeutet wird.

	a : c	∞P	OP/P	a : b : c (rhombisch gedeutet)
A. Hexagonal:				
Beryllium	1 : 1,5802	120° 0'	118° 43' 30"	0,5774 : 1 : 0,9123
Magnesium	1 : 1,6391	120° 0'	117° 51'	0,5774 : 1 : 0,9463
Kadmium	1 : 1,6554	120° 0'	117° 37'	0,5774 : 1 : 0,9557
Iridosmium	1 : 1,6288	120° 0'	118° 0'	0,5774 : 1 : 0,9404
Berylliumoxyd, BeO	1 : 1,6305	120° 0'	117° 58' 30"	0,5774 : 1 : 0,9414
Zinkoxyd, ZnO . .	1 : 1,6219	120° 0'	118° 6'	0,5774 : 1 : 0,9364
Eis, H ₂ O	1 : 1,617	120° 0'	118° 10' 20"	0,5774 : 1 : 0,9336
Tridymit, SiO ₂ , über 130°	1 : 1,6305	120° 0'	117° 58' 20"	0,5774 : 1 : 0,9414
Wurtzit, ZnS . . .	1 : 1,6006	120° 0'	118° 25'	0,5774 : 1 : 0,9241
Greenockit, CdS . .	1 : 1,6218	120° 0'	118° 6' 5"	0,5774 : 1 : 0,9364
Magnetkies, FeS . .	1 : 1,6502	120° 0'	117° 41' 25"	0,5774 : 1 : 0,9528
Arsennickel, NiAs .	1 : 1,6389	120° 0'	117° 51' 11"	0,5774 : 1 : 0,9462
Antimonnickel, NiSb	1 : 1,7220	120° 0'	116° 41' 55"	0,5774 : 1 : 0,9942
Jodsilber, AgJ . .	1 : 1,6392	120° 0'	117° 50' 55"	0,5774 : 1 : 0,9464
Jodkadmium, CdJ ₂ .	1 : 1,5940	120° 0'	118° 30' 55"	0,5774 : 1 : 0,9203
Bleijodid, PbJ ₂ . .	1 : 1,6758	120° 0'	117° 19' 45"	0,5774 : 1 : 0,9675
B. Rhombisch:				
Antimonzink, Zn _m Sb _n	—	120° 34' 50"	117° 19' 15"	0,5706 : 1 : 0,9594
Antimonsilber, } Ag _m Sb _n	—	120° 0'	116° 23' 45"	0,5774 : 1 : 1,0074
Tridymit, SiO ₂ . . .	—	120° 0'	117° 58' 30"	0,5774 : 1 : 0,9414
Chrysoberyll, BeAl ₂ O ₄	—	119° 46' 34"	118° 5' 26"	0,5800 : 1 : 0,9400
Kupferglanz, Cu ₂ S .	—	119° 35' 2"	117, 23' 40"	0,5822 : 1 : 0,9709
Silberkupferglanz } (Cu, Ag) ₂ S	—	119° 36' 4"	118° 39' 7"	0,5820 : 1 : 0,9206
Zinkhydroxyd, } Zn(OH) ₂	—	119° 50'	118° 55' 16"	0,5793 : 1 : 0,9072
Antimonchlorür, } SbCl ₃	—	120° 42' 12"	118° 55' 46"	0,5692 : 1 : 0,9012
Antimonbromür } SbBr ₃	—	120° 11' 10"	117° 57' 33"	0,5752 : 1 : 0,9393
Antimonjodür, SbJ ₃ .	—	120° 0'	—	0,5774 : 1 —
Diaspor, AlO.OH . .	—	117° 45' 10"	118° 52' 41"	0,6038 : 1 : 0,9372
Olivin, Mg ₂ SiO ₄ . .	—	119° 46' 22"	118° 5' 18"	0,5800 : 1 : 0,9401.

Die beiden letztgenannten Körper wurden wegen der Formverwandtschaft mit aufgeführt, obgleich sie im übrigen nicht in den Rahmen der übrigen behandelten Stoffe passen.

3. Der *Arsentypus* wird charakterisiert durch ein würfelförmliches Rhomboeder, das die Grundpyramide der Körper des zweiten Typus abstumpfen würde. In die

Tabelle sind auſser dem Polkantenwinkel (R) des Rhomboeders und dem Winkel OR/R auch der Winkel $OR/\frac{1}{2}P2$ aufgenommen, weil dieſer ſich am beſten mit dem Winkel OP/P der vorigen Tabelle vergleichen läſt.

	a : c	OR/R	R	$OR/\frac{1}{2}P2$
Arsen, As	1 : 1,4025	121° 41' 41"	85° 4' 32"	118° 8' 10"
Antimon, Sb	1 : 1,3236	123° 11' 48"	87° 6' 54"	119° 33' 15"
Wismut, Bi	1 : 1,3035	123° 35' 58"	87° 40' 14"	119° 54' 54"
Tellur, Te	1 : 1,3298	123° 4' 27"	86° 56' 46"	119° 25' 22"
Selen, Se		Fehlen genaue Messungen		
Schwefel, S	1 : 1,5245	119° 35' 59"	82° 17' 50"	116° 11' 50"
Phosphor, P		Fehlen genaue Messungen		
Zink, Zn	1 : 1,3564	122° 33' 24"	86° 14' 14"	118° 56' 21"
Graphit, C	1 : 1,3859	122° 0'	85° 28' 54"	118° 25' 13"
Eisenglanz, Fe_3O_4	1 : 1,3656	122° 22' 56"	86° 0'	118° 46' 35"
Titanoxyd, Ti_2O_3	1 : 1,3187	123° 20'	87° 18' 10"	119° 34' 56"
Titaneisen, $(Fe,Ti)_2O_3$	1 : 1,3846	122° 1' 32'	85° 31'	118° 26' 37"
Korund, Al_2O_3	1 : 1,3633	122° 25' 31"	86° 3' 30"	118° 49' 0'
Chromoxyd	1 : 1,3688	122° 19' 15"	85° 55'	118° 43' 9"
Millerit	1 : 1,3108	123° 27' 8"	87° 28"	119° 46' 37"
Brucit, $Mg(OH)_2$	1 : 1,5208	119° 39' 34"	82° 22' 28"	116° 15' 5"
Pyrochroit, $Mn(OH)_2$	1 : 1,3999	121° 44' 30"	85° 8'	118° 10' 47"
Arsenjodür, AsJ_3	1 : 1,4990	120° 1' 0"	82° 50' 28"	116° 34' 50"
Antimonjodür, SbJ_3	1 : 1,3845	122° 1' 36"	85° 31' 4"	118° 26' 42"
Willemit, Zn_2SiO_4	1 : 1,3550	122° 35' 3"	86° 16' 30"	118° 57' 54"

Willemit iſt wiederum nur der Formverwandtschaft wegen beigezogen.

4. Der *Quarxtypus* iſt ebenſalls rhomboediſch, ſo zwar, daſs R bei den Gliedern des vorigen Typus P_2 abſtumpft. Des Vergleiches wegen iſt auſſer dem Polkantenwinkel von R und dem Winkel OR/R noch $OR/\frac{1}{2}R$ beigeſügt:

	a : c	OR/R	R	$OR/\frac{1}{2}R$
Quarz, SiO_2	1 : 1,0999	128° 19'	94° 14' 52"	120° 33' 50"
Zinnober, HgS	1 : 1,1453	127° 5' 45"	92° 37' 6"	119° 33' 32"
Covellin, CuS	1 : 1,1466	127° 3' 50"	92° 34' 20"	119° 31' 50"
Phosphorjodür, PJ_3	1 : 1,1009	128° 11' 26"	94° 12' 34"	120° 32' 25"
Dioptaſ, $(CuH)_2SiO_4$	1 : 1,0683	129° 1' 59"	95° 26' 32"	121° 17' 54"

5. Der *α -Zinntypus* iſt quadratiſch. Die vom Vf. demſelben zugezählten Glieder werden zum Teil nur dadurch vergleichbar, daſs c um $\frac{1}{2}$ gekürzt wird, wie der Übeſchriftwechſel in der folgenden Tabelle angiebt:

	a : c	OP/P	$OP/\frac{1}{2}P$
α -Zinn, α -Sn	1 : 1,1571	121° 25' 45"	112° 9' 58"
Zinngold (Sn, Au)	1 : 1,1937	120° 38' 30"	111° 32' 58"
Bor, B	1 : 1,1524	121° 32'	112° 14' 52"
Nickelpſeiſe, $Ni_{10}As_2$	1 : 1,1250	122° 9' 0"	112° 44' 6"
Hauſmannit, Mn_2O_4	1 : 1,1571	121° 25' 45"	112° 9' 58"
	a : $\frac{1}{2}c$	$OP/\frac{1}{2}P$	OP/P
Anataſ, TiO_2	1 : 1,1847	120° 49' 50"	111° 41' 50"
Queckſilberchlorür, Hg_2Cl_2	1 : 1,1609	121° 20" 42"	112° 6'
Queckſilberjodür, Hg_2J_2	1 : 1,1151	122° 22' 50"	112° 55'
Phosphorpentaſchlorid, PCl_5	1 : 1,1344	121° 56' 12"	112° 33' 56"

6. Dem *Rutiltypus* zählt Vf. ebenfalls Körper bei, bei denen, um die Bezüge klar zu stellen, $\frac{2}{3}$ c genommen werden mußte. Ferner vereinigt er einige rhombische Körper von pseudoquadratischem Typus mit den übrigen:

<i>Quadratisch:</i>	a : c	OP/P	OP $\frac{2}{3}$ /P
Zinkcalcium, Zn ₁₃ Ca	1 : 0,6531	137° 16' 20"	125° 49' 12"
Rutil, TiO ₂	1 : 0,6442	137° 39' 55"	126° 11' 44"
Zinnstein, SnO ₂	1 : 0,6723	136° 26' 44"	125° 2' 10"
Zirkon, ZnO ₂ .SiO ₂	1 : 0,6404	137° 5'	126° 21' 26"
Polianit, MnO ₂	1 : 0,6647	136° 46' 14"	125° 20' 39'
Plattnerit, PbO ₂	1 : 0,6764	136° 16' 17"	124° 52' 26"
Fluorsilber, AgF	1 : 0,6826	136° 0' 37"	124° 37' 44"
Sellaït, MgF ₂	1 : 0,6619	136° 53' 30"	125° 27' 32"
Quecksilberjodid, HgJ ₂	1 : 0,6656	136° 43' 55"	125° 18' 28"
Xenotim, Y ₂ P ₂ O ₇	1 : 0,6201	138° 45' 3"	127° 14' 33"
Tapiolit, Fe(Ta,Nb) ₂ O ₆	1 : 0,6464	137° 34' 5"	126° 6' 9"

	a : $\frac{2}{3}$ c	OP $\frac{2}{3}$ /P	OP/P
Braunit, Mn ₂ O ₃	1 : 0,6616	136° 54' 15"	125° 28' 15"
Christobalit, SiO ₂	1 : 0,6666	136° 41' 10"	125° 15' 52"
Zirkonerde, ZnO ₂	1 : 0,6707	136° 30' 54"	125° 6' 0"
Kupferkies, CuFeS ₂	1 : 0,6571	137° 6' 3"	125° 39' 26"

<i>Pseudoquadratisch (rhombisch):</i>	a : b : c	OP $\frac{2}{3}$ /P	OP/P
Bleioxyd, PbO	0,9764 : 1 : 1,0059	136° 9' 54"	124° 46' 26"
Antimonglanz, Sb ₂ S ₃	0,9926 : 1 : 1,0179	136° 4' 20"	124° 41' 12"
Zinnjodid, SnJ ₄	0,9942 : 1 : 0,9925	136° 49' 5"	125° 23' 20"

7. Unter dem β -*Zinntypus* werden rhombische Körper u. der pseudorhombische (monokline) Claudetit vereinigt.

<i>Rhombisch:</i>	a : b : c	OP/P	$\infty P \infty / P$
β -Zinn, β -Sn	0,3874 : 1 : 0,3558	135° 26' 5"	104° 41' 3"
Valentinit, Sb ₂ O ₃	0,3911 : 1 : 0,3367	137° 14' 59"	104° 18' 52"
Wismutoxyd, Bi ₂ O ₃	0,4083 : 1 : 0,3549	136° 48' 21"	104° 59' 42"

<i>Pseudorhombisch (monoklin):</i>	a : b : c	$\infty P \infty / P$	$\infty P \infty / P$
Claudetit, As ₂ O ₃	0,4040 : 1 : 0,3445	139° 5' 20"	104° 12'
ac = 80° 2' 56".			

In einem Anhang werden noch *Schwefel* und *Rutil* und *Schwefel* und *Markasit* verglichen, letztere nicht ohne starken kristallographischen Zwang. (Jahrb. Min. 1894. I. 1. 19/6. 93. Berlin. Mineral. petrogr. Inst. d. Univ.) NIES.

J. W. Retgers, *Beiträge zur Kenntnis des Isomorphismus*. IX. (Vgl. 90. I. 568; II. 493 und 832; 91. II. 558; 92. II. 257 und 258; 93. I. 121; 94. I. 918. 22. Über den Zusammenhang zwischen chemischer und kristallographischer Einfachheit. Die Thatsache, daß sowohl die Elemente, wie auch die einfachsten chemischen Verbb. in weitaus den meisten Fällen in den einfachsten Krystallsystemen (tesseral und hexagonal) krystallisieren, wird von dem Vf. zunächst durch die folgende Zusammenstellung für die Elemente von neuem erhärtet. Es krystallisieren:

Tesseral: C (Diamant), Si, Ti, Ge, Th, P (gelbe Modifikation), V, Au, Ag, Hg, Cu, Pb, Ga, Cr, Fe, Ni, Pt, Ir, Os, Pd.

Hexagonal: C (Graphit), P (metallische Modifikation), Se (metallische Modifikation), Te, As, Bi, Zn, Mg, Be, Cd, Pd, Os, Ir.

Dieser großen Mehrzahl stehen als anderen Systemen angehörig gegenüber: B und Sn quadratisch, J rhombisch, S u. Se (rhombisch u. monoklin), Zr monoklin (?), As (vielleicht in einer monoklinen Modifikation). Unsicher endlich, ob im tesseralen oder quadratischen Systeme krystallisierend, sind K und Na. Charakterisiert man chemische Einfachheit durch die Atomzahl der möglichst einfach geschriebenen chemischen Formel, so ist bei den zweiatomigen Körpern die Anzahl der im tesseralen und hexagonalen Systeme krystallisierenden noch ganz überwiegend; bei den dreiatomigen mehren sich die Ausnahmen, während bei vier- und mehratomigen Verbb. die Systeme mit niedriger Symmetrie vorherrschen. Vf. giebt folgende statistische Zusammenstellung: Z. Zahl der untersuchten Verbb. Te. tesserales, Q. quadratisches, H. hexagonales, R. rhombisches, M. monoklines, Tr. triklines Krystallsystem. Te. + H. Summe der tesseral oder hexagonal krystallisierenden, Ue. Summe der in den übrigen Systemen krystallisierenden Verbb.; alle in Prozenten der unter Z. angegebenen Zahl der untersuchten Körper.

	Z.	Te.	Q.	H.	R.	M.	Tr.	Te. + H.	Ue.
1-atomige (Elemente)	40	50,0	5,0	35,0	5,0	5,0	0,0	85,0	15,0
2-atomige „	67	68,5	4,5	19,5	3,0	4,5	0,0	88,0	12,0
3-atomige „	63	42,0	19,0	11,0	23,5	3,0	1,5	53,0	47,0
4-atomige „	20	5,0	5,0	35,0	50,0	5,0	0,0	40,0	60,0
5-atomige „	50	12,0	60,0	38,0	36,0	6,0	2,0	50,0	50,0
Mehratomige anorganische Verbb.	673	5,8	7,0	14,6	27,3	37,3	8,0	20,4	79,6
Mehratomige organ. Verbindungen	585	2,5	5,0	4,0	33,0	47,5	7,0	6,5	93,5.

Zieht man für die beiden letzten Klassen die Summen für das rhombische und monokline System, so erhält das Vorwiegen dieser beiden Systeme unter den mehratomigen Verbb.: von den mehratomigen anorganischen Körpern krystallisieren 64,6%, von den organischen 80,5%, im rhombischen oder monoklinen Systeme, während nur 35,4%, resp. 19,5%, auf die übrigen Systeme entfallen. Speziell für Mineralien giebt Vf. auf Grund der GROTH'schen „Übersicht“ noch folgende Zahlen. Von 643 krystallographisch genügend untersuchten Mineralien krystallisieren 19,5%, tesseral, 6,2%, quadratisch, 15,8%, hexagonal, 29,6%, rhombisch, 24,3%, monoklin und 4,6%, triklin. Scheidet man dagegen die mehratomigen aus, so verschieben sich die Zahlen in demselben Sinne, wie bei der obigen Zusammenstellung; es krystallisieren nämlich von diesen 14,3%, tesseral, 6,1%, quadratisch, 12,6%, hexagonal, 30,9%, rhombisch, 30,7%, monoklin und 5,5%, triklin. Vf. formuliert die Erscheinung als das „Gesetz der kristallochemischen Einfachheit“ und warnt davor, die Ursache auf anderen Gebieten, so auf dem der Isomorphie oder der Morphotropie zu suchen. Im Verfolg dieser Auffassung erklärt er sich gegen mehrere der von GROTH in seiner „Übersicht“ als isomorph angenommenen Reihen, so gegen dessen „Bleiglanzgruppe“, da zwischen PbS und Ag₂S, sowie Cu₂S ebensowenig Isomorphie bestehen könne, wie in GROTH's „Zinnobergruppe“ zwischen HgS und CuS. Da ferner zwischen Schwefel u. Arsen niemals Isomorphie herrschen könne, so dürften auch die Arsenide (und Antimonide) nicht den Sulfiden zugezählt werden, wie es in der GROTH'schen „Zinkblendegruppe“ geschieht. Das Gleiche gilt von den Biarseniden und Sulfoarseniden und ihrer Zuzählung zur Pyritgruppe und endlich von der Vereinigung der Telluride mit den Sulfiden und Seleniden. Alle diese im tesseralen und hexagonalen System sich abspielenden angeblichen Isomorphismen sind nach Vfs. Konsequenzen des Gesetzes der

krystallochemischen Einfachheit, denn es handelt sich eben nur um zwei- oder dreiatomige Verbb.

Ganz besonders scharf wendet sich Vf. gegen RINNE, der in einer neueren Publikation (vorst. Ref.) die Aufmerksamkeit auf die Übereinstimmung der Krystalssysteme vieler Metalle mit denen ihrer Oxyde, Sulfide und Chloride gelenkt hatte, wie sie sich in den Reihen: Fe, FeO, FeS, FeS₂ (tesseral); Cu, Cu₂O, CuO, Cu₂S, CuCl (tesseral); Ag, Ag₂O, Ag₂S, AgCl (tesseral); Zn, ZnO, ZnS, ZnCl₂ (hexagonal) ausspricht. Während RINNE (wenigstens nach Vfs. Auffassung) die Ursache der Übereinstimmung in dem gleichartigen Metall als Verbindungskern erblicken zu dürfen meint, liegt für Vf. auch hier, soweit es sich um wenigatomige Verbb. handelt, das Gesetz der krystallochemischen Einfachheit vor, bei Übereinstimmung auch mehratomiger Verbb. aber lediglich „Zufall“.

24. *Nachtrag zum Abschnitt 22. Über die künstliche Färbung von Krystallen anorganischer Körper mittels organischer Farbstoffe* (vgl. 04. I. 919). Der Vf., der bekanntlich an dem striktesten Begriffe des Isomorphismus im Sinne MITSCHERLICH's festhält, betont noch einmal die Notwendigkeit, die „abnormalen Mischungen“ von den isomorphen zu unterscheiden. Er verwahrt sich dabei besonders gegen O. LEHMANN, der beide für „ähnliche Dinge“ erklärt und sie mit Flüssigkeitgemischen verglichen hatte. Ebenso erklärt er sich gegen LEHMANN's Bezeichnung der doppeltbrechenden Flüssigkeiten als „krystallinische Flüssigkeiten“ oder „flüssige Krystalle“ und erinnert daran, wie leicht durch Druck und Spannung auch feste amorphe Körper doppeltbrechend werden können. Er ist geneigt, in dem amorphen Zustand geradezu einen besonderen Aggregatzustand zu erblicken, der mit dem flüssigen und dampfförmigen teils durch die Eigenschaft der regellosen Struktur, teils durch kontinuierliche Übergänge (zähflüssiger Zustand des geschmolzenen Glases u. Schwefels) verknüpft, von dem krystallinischen aber scharf getrennt ist.

25. *Über „morphotrope Mischungen“ und die Feldspatheorie.* A. ARZUNTI hatte in seiner „Physikalischen Chemie der Krystalle“ die triklinen Mischlingfeldspate als „morphotrope Mischungen“ bezeichnet, während Vf. für sie den Charakter isomorpher Mischungen in Anspruch nimmt. Es wird für die Annahme einer Isomorphie zwar in MITSCHERLICH's Sinne „chemische Analogie“ verlangt, für diese chemische Analogie aber eine Gradabstufung zugelassen, deren geringste Grade dem Ref. allerdings weit von den Vorbedingungen für Isomorphie nach MITSCHERLICH'scher Überlieferung entfernt zu sein scheinen. Es beruht nach Vf. der schwächste Grad chemischer Analogie schon auf Gleichheit der Summe der Valenzen, so BaSO₄ und KJO₄ (Ba^{IV} = KJ^{IV}). Als zweiter Grad gilt ihm die Ersetzung eines Elementes durch eine gleiche Valenz eines anderwertigen Elementes, z. B. BaSO₄ und K₂SO₄ (Ba^{II} = K₂^I). Beim dritten Grad sind die Wertigkeiten gleich, aber die sich ersetzenden Elemente nicht isomorph, z. B. BaSO₄ und CuSO₄ (Ba^{II} = Cu^{II}). Den vierten und höchsten Grad chemischer Analogie (in MITSCHERLICH's Sinne wohl der einzige! D. Ref.) bilden Fälle wie BaSO₄ u. SrSO₄. „Praktisch angezeigt ist es, Körper, welche sich innig mischen, als isomorph zu betrachten, wenn hiermit die beiden anderen MITSCHERLICH'schen Bedingungen der Formanalogie und der chemischen Analogie nicht zu sehr im Widerspruch stehen.“ Für die Feldspäte kann nur der unterste Grad chemischer Analogie in Anspruch genommen werden: gleiche Summen der Valenzen beim Albit (Na^IAl^{III}Si^{IV}O₆) und Anorthit (Ca^{II}Al^{III}Si^{IV}O₆), dafür aber ist Kontinuität der Mischung, wenn auch chemischerseits nicht absolut bewiesen, doch durch SCHUSTER's Arbeit für die optischen, durch Vfs. Unterres. für die D. höchstwahrscheinlich gemacht. Dafs Vf. gegen die von anderer Seite behauptete „Vorliebe zur Annäherung an einfache Verhältniszahlen der Mischungen von Albit und Anorthit“ für unwahrscheinlich hält, ist eine Konsequenz der Annahme einer Iso-

morphie der Feldspate nach TSCHERMAK's Theorie. (Z. physik. Chem. 14. I bis 52. Delft.) NIES.

F. Rinne, *Über Krystalltypen bei den Metallen, ihren Oxyden, Hydroxyden und Halogenverbindungen. Erwiderung auf eine Besprechung des Herrn Retgers.* Der Vf. verwahrt sich gegen die Angriffe in RETGER's Arbeit (Abschnitt 22., vergl. das vorstehende Referat) zunächst in dem Sinne, daß er, RINNE, den Satz der morphotropen Einw. eines metallischen Kernes auf die Oxyde etc. des betreffenden Metalls gar nicht in der Schärfe formuliert habe, wie RETGERS behauptet, sodann aber unter der Zurückweisung der Annahme eines bloßen „Zufalls“, wenn die Übereinstimmung der Form nicht unter RETGERS' Gesetz der „krystallo-chemischen Einfachheit“ falle. Weit über den „Zufall“ hinausgehend, erklärt Vf. namentlich diejenigen Fälle, in denen es sich nicht nur um Zugehörigkeit zum gleichen Krystallsystem, sondern auch um sehr nahe Werte der Winkel handelt, selbst wenn bei einem Körper der Reihe ein anderes System, als bei den übrigen Gliedern auftreten sollte. Vf. giebt für diese Verhältnisse eine Mehrzahl von Beispielen, aus denen wir das Folgende herausgreifen:

Beryllium, Be	hexagonal	$OP : P = 118^{\circ} 43' 20''$;	$\infty P : \infty P = 120^{\circ}$
Berylliumoxyd, BeO	hexagonal	$OP : P = 117^{\circ} 58' 30''$;	$\infty P : \infty P = 120^{\circ}$
Chrysoberyll, BeO, Al ₂ O ₃	pseudohexagonal	$OP : P = 118^{\circ} 5' 26''$;	$\infty P : \infty P = 119^{\circ} 46' 34''$.

Angeichts solcher Fälle u. mit Rücksicht auf die Möglichkeit, die Metalle u. ihre Oxyde etc. auf nur sieben krystallographische Typen zurückzuführen, ließe sich für den Unbefangenen schwer der Gedanke unterdrücken, daß die Formähnlichkeit der Komponenten in solchen Fällen eine Ursache war für die Formbeziehung des Produktes zu seinen Bestandteilen. (Z. physik. Chem. 14. 522—34. 25/6. Hannover. Min.-geol. Inst. der techn. Hochschule.) NIES.

G. Tschermak. *Über den Smirgel von Naxos.* Obwohl mehrere neuere Arbeiten die Kenntnis der Korundlagerstätten gefördert haben, so fehlte doch bisher eine genaue systematische Unters. besonders der berühmten Lagerstätten von Naxos. Eine solche wurde dem Vf. von Seiten der griech. Regierung, welche das Monopol der Ausbeutung auf Naxos besitzt, übertragen. Die früher der Herstellung von Dünnschliffen entgegenstehenden technischen Schwierigkeiten sind in der Neuzeit durch Verbesserung der Schneidemaschinen und der Anwendung von Diamantpulver überwunden. Die Schläffe wurden bei VOIGT & HOCHGESANG verfertigt.

Der Smirgel von Naxos war schon dem Altertum bekannt und wurde schon damals zum Schleifen der ornamentaln Zwecken dienenden, sehr harten, roten und grünen Porphyre verwertet.

Die Insel Naxos ist von Nord nach Süd von einem in 1000 m hohen Bergen kulminierenden Gebirge durchzogen; der westliche Teil der Insel besteht vorwiegend aus Augengneiß, darüber folgen nach dem Gebirge zu feinkörnige Gneiß u. Marmorlager, mit letzteren sind Glimmerschiefer verknüpft. Diesen Marmor-Glimmerschieferkomplexen sind in linsenförmigen, 5—50 m mächtigen Lagern die Smirgelmassen eingeschaltet. (Unter ganz analogen Verbandverhältnissen ist auch das einzige aus dem Erzgebirge bekannt gewordene, aber völlig abgebaute Smirgellager vom Ochsenkopfe bei Schwarzenberg aufgetreten. D. Ref.)

Der Smirgel von Naxos bildet ein meist eisengraues, plattiges bis schiefriges, selten massiges Gestein und ist im wesentlichen ein Gemenge von Korund und Magnetit, und zwar bildet in allen zur Unters. gelangten Proben der Korund die Hauptmasse; als in die Augen fallenden Nebengemengteile wurden noch nachgewiesen: Margarit, als sekundäre Mineralien: Roteisenerz und Limonit, versteckt oder

nur mikroskopisch bemerkbar sind: Muscovit, Turmalin, Chloritoid, Diaspor, Disthen, Staurolith, Biotit, Rutil, selten Spinell, Vesuvian, Pyrit.

Der Korund bildet meist rundliche Körner, Krystallform nur da, wo er in Eisenerz eingeschlossen auftritt. Dieselbe besteht aus Prisma, Endfläche und Pyramide. Die Substanz ist durch wolkig verteiltes Pigment bisweilen blau gefärbt, oft bedingt die Verteilung desselben einen zonaren Aufbau. Auffallend ist der Reichtum an fremden Einschlüssen, unter denen Magnetit am häufigsten, bisweilen dichtgedrängt, sich einstellt. Auch Rutil ist nicht selten, z. T. in den bekannten knieförmigen Zwillingen. Die durchschnittliche GröÙe der Korundkörnerchen beträgt 0,22 mm, sie schwankt von 0,05—0,52 mm im Durchmesser.

Magnetit erscheint in Oktaëdern, bildet gröÙere Anreicherungen und dann eine Art Matrix für die Korundkrystalle, als Einschluss im Korund zeilenartig eingereihte Körner. Der Magnetit wandelt sich in Limonit um; Limonit und Hämatit werden auf Klüften des Gesteins beobachtet.

Turmalin kann als häufiger Begleiter des Naxossmirgels gelten, doch bezeichnenderweise nicht in deutlichen Krystallen, sondern mehr nur rundlichen oder unregelmäßig ausgelappten Körnern mit starker Absorption; E = braun bis bräunlichgelb, O = grünlichblau. An Einschlüssen führt er Korund, Rutil, Magnetit. Krystalle bildet nur der auf Klüften ausgeschiedene Turmalin.

Margarit ist ziemlich häufig. Die Lichtbrechung ist stärker als bei dem mit ihm zusammen auftretenden Muscovit, die Doppelbrechung schwächer. Leistenförmige Durchschnitte zeigen die Axenebene senkrecht zur Spaltbarkeit, wodurch eine Unterscheidung von dem begleitenden Diaspor möglich ist. — Chloritoid fand sich in nicht weniger als 9 der untersuchten Proben in Form divergent blätteriger Bündel grüner Lamellen. — Selten ist der im Dünnschliffe farblose Diaspor, dem jeglicher Pleochroismus fehlt. — Der Disthen charakterisiert sich in bekannter Weise, er ist übrigens farblos und führt Einschlüsse von Magnetit.

Der Staurolith findet sich in länglich prismatischen oder höchst unregelmäßig ausgelappten Körnerchen und den für ihn charakteristischen optischen Eigenschaften. — Biotit traf man in 2 Proben, Spinell bildet seltene, grüngefärbte Körner, und Vesuvian wurde nur einmal beobachtet.

Die ausgesprochen lagenartige Struktur des Smirgels wird im wesentlichen durch die Verteilung der Erzkörnerchen bedingt, welche nicht selten in kontinuierlichen Zeilen durch die Korundaggregate hindurchsetzen. Turmalin, Margarit, Chloritoid scheinen nicht selten Lücken zwischen den Korundaggregationen auszufüllen und treten daher auch gern nesterweise auf. Der Korund ist gewöhnlich gleichmäßig körnig, oder er bildet auch Ausansammlungen mit zentralen gröÙeren Körnern, oder solche linsenförmiger Gestalt, endlich Partien von Körnern, deren Ränder in einander verschwimmen.

Von E. Ludwig wurden zwei chemische Analysen ausgeführt, welche jedoch nicht gerade den korundreichsten Varietäten entstammen, aber möglichst alle beschriebenen Beimengungen enthalten. Analyse 1. Smirgel von Kremno, Qualität A. Analyse 2. Smirgel von Renidi, Qualität B. Die Aufschließung geschah mit KH_2SO_4 , mit $\text{HF} + \text{H}_2\text{SO}_4$ (für Alkalienbestimmung) u. mit Natronkalicarbonat. Das Pulvern konnte nur im Stahlmörser vorgenommen werden.

SiO_2	B_2O_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	TiO_2	Glühverlust
1. 5,64	1,15	57,67	33,36	0,83	0,43	n. best.	0,31	n. best.	0,70
2. 5,45	0,88	56,52	34,65	0,43	0,90	0,60	0,40	n. best.	0,42

Hieraus berechnet Vf. das Mengenverhältnis für 1: 52,4% Korund, 32,1 Magnetit, 11,5 Turmalin, 2 Muscovit, 2 Margarit, für 2: 50% Korund, 33 Magnetit, 9 Turmalin, 4 Chloritoid, 3 Muscovit, 1 Calcit.

Die nähere Beschreibung umfaßt sämtliche 25 Fundorte, die der besseren Übersicht wegen in einzelne Gruppen zusammengefaßt und außerdem in ein beigegebenes Übersichtskärtchen eingetragen sind. (TSCHERMACK's Mitt. 14, 311—42.) SAUER.

J. Hazard, *Über die petrographische Unterscheidung von Decken- u. Stiebasalten in der Lausitz.* In dem von Blatt Seifhennersdorf umfaßten sächsisch-böhmischen Grenzgebiet der Lausitz wird der den Untergrund bildende, in drei Abänderungen sich gliedernde Lausitzer Granit (auch der bekannte Rumburger Granit mit den bläulichen Quarzen gehört hierher) überlagert von der basaltischen Braunkohlenformation der Oberlausitz. Dieser durch zahlreiche, aber ohne großen materiellen Gewinn verführte Abbaue auf Braunkohlen erschlossene Komplex besteht zu unterst aus einem Wechsel von Granitarkosen und Polierschiefern mit Flötchen von Glanzkohle, in der Mitte aus zum Teil palagonitischen Basalttuffen, darüber aus Basaltergüssen, die auch mit den Tuffen wechsellagern, während phonolithische Effusivmassen die vulkanischen Bildungen abschließen.

Eine Musterung unserer geologischen Spezialkarten mit bezug auf die Verbreitung von nur ganz lokal beschränkten Basaltmassen, die man als Kuppchen schlechthin zu bezeichnen pflegt, und die Art ihres Auftretens läßt schon erkennen, daß in den meisten Fällen diese in Form kleiner runder Plätzchen auf den Karten verzeichneten Eruptivmassen nicht in Verb. mit magmaerfüllten Spalten auftreten, sondern nach ihrer geolog. Erscheinungsform Auffüllungen von mehr oder weniger cylinderförmig gestalteten Hohlräumen darstellen müssen, die wohl meist mit kurz vor der Eruption sich bildenden oder schon vorhandenen Spalten verknüpft sein dürften, aber erst durch die vulkanische Thätigkeit als lokale cylindrische Erweiterungen jener sich bildeten. Naturgemäß wird das in solchen Stielen, Kanälen oder Schloten erstarrende Magma unter etwas anderen Bedingungen fest, als der zugehörige sich deckenförmig ausbreitende Erguß. Obwohl nun schon bekannt war, daß die in Basalten auftretende Hornblende der intratellurischen Periode der Basaltgeschichte angehört, so ist es doch neu, an zahlreichen Beispielen den exakten Nachweis für ein großes Gebiet, eben das in Rede stehende der Lausitz, geführt zu sehen, daß sich die Stiebasalte von den Deckenbasalten konstant durch die Führung von Hornblende unterscheiden, und damit ein Mittel zu erhalten, aus dem petrographischen Befund auf die geologische Erscheinungsform zurückzuschließen zu können. Es ist damit wieder ein Schritt vorwärts gethan in der Erkenntnis der geologischen Beziehungen der Eruptivgesteine. Für Beobachtungen u. Schlusfolgerungen solcher Art sehr günstig erwies sich Blatt Seifhennersdorf gerade deswegen, weil hier eine fast die gesamte Südosthälfte des Blattes einnehmende ausgedehnte Basaltdecke durch eine breite Thalwanne, jene der Mandau, zerschnitten ist. Mit der Thalerosion wurde wohl die Decke abgetragen, die in die ewige Teufe hinabreichenden Stiele aber bloßgelegt. In denselben ist der Lagerung des Abkühlungsraumes entsprechend auch die säulige Absonderung horizontal-radial orientiert, während in der Decke die Stellung der plumpen Säulen meist eine nahezu vertikale ist. (Es ist dem Ref. unbekannt, ob der nach seinem Oberflächenausstrich und seiner Säulenstellung als das Modell eines Stieles sich darbietende Basalt des Hirtsteines bei Satzung im Erzegebirge Hornblende führt oder nicht.)

Die Basalte von Seifhennersdorf führen an mineralogisch individualisierten Bestandteilen: Magnetit, Titaneisen, Apatit und Augit als nie fehlende, Plagioklas, Nephelin, Olivin, Hornblende und Biotit als charakteristische, rhombischen Pyroxen und Hauyn als nur lokal beschränkte Gemengteile, schokoladebraune, bisweilen mit Trichiten erfüllte Glasbasis zuweilen in beträchtlicher Menge. Lediglich als porphyrische Einsprenglinge erscheinen Hornblende, Olivin, Hauyn, dagegen auf die Grundmasse beschränkt sind: Plagioklas, Nephelin u. Biotit, in beiderlei Form treten die

übrigen Mineralien auf. Der Grundmassenephelin scheint sich zuletzt ausgeschieden zu haben, er erscheint darum um so häufiger, je holokrystalliner der Basalt erstarrte, und verschwindet in dem Maße, als das Glas reichlicher wird. Nicht ohne gesetzmäßige Beziehungen scheint auch die Verbreitung des Olivins zu sein; am häufigsten tritt er in die nephelinreichen Basalte ein, verschwindet aber sofort mit Erscheinen der Hornblende; d. h. also der Olivin ist auf die Deckenbasalte beschränkt. Die Hornblende in den Stielbasalten des Gebietes zeigt die genugsam bekannten Resorptionerscheinungen in allen Graden bis zum völligen Verschwinden der Hornblende und der Bildung von wesentlich aus kleinen Augitkryställchen gebildeten Skeletten. Die weit fortschreitende Spalten ausfüllenden Basaltmassen, also gewissermaßen gegen den Horizont geneigte Basaltplatten, teilen die petrographischen Eigentümlichkeiten der Decken, unterscheiden sich also mit diesen von den Stielbasalten. Aus der näheren Untersuchung der einzelnen Vorkommnisse ergibt sich folgende geologisch-petrographische Gruppierung, an welche der Vf. eine kurze Beschreibung anschließt.

1. Basalt der Decken und Gänge: *Olivinbasalt*, und zwar a. *Nephelinbasalt*, b. *Feldspat-Nephelinbasalt (Basanit)*, c. *Feldspatglasbasalt*.

2. Stielbasalt: *Hornblendebasalt*, a. *hornblendeführender Feldspat-Nephelinbasalt (Nephelintephrit z. T.)*, b. *hornblendeführender Feldspatglasbasalt*. (TECHERMAK's Mitt. 14. 297—310.) SAUER.

Konrad Natterer, *Chemische Untersuchungen im östlichen Mittelmeer. IV. Reise S. M. Schiffes „Pola“ im Jahre 1893. (Schlusbericht.)* (s. 94. I. 188.) *Einleitung*. Die Bewegungserscheinungen des Mittelländischen Meeres gliedern sich in die mehr oder weniger der unmittelbaren Beobachtung zugängliche kreisende Oberflächenbewegung u. die zumeist nur aus Einzelthatsachen zu erschließende Tiefenbewegung. Erstere ist ohne Zweifel von letzterer abhängig. Die Ursache der Tiefenbewegung ist mit Sicherheit nicht bekannt. Die Wahrscheinlichkeit einer solchen Wasserbewegung der Gesamtmasse des östlichen Mittelmeeres ergibt sich, wie Vf. in seiner vorjährigen Abhandlung dargelegt hat, aus rein chemischen Gründen, nämlich an der Hand von Schlusfolgerungen aus der Verteilung der salpetrigen S., des Broms und des Jods.

Historischer Rückblick. Hauptsächlich CARPENTER hat den von WOLLASTON ausgesprochenen Irrtum, es fände eine Anreicherung von Salz in den Tiefen des Mittelmeeres statt, widerlegt. Es wird vielmehr die durch Verdunstung oder sonstwie bewirkte geringe Erhöhung des Salzgehaltes immer wieder durch Abgabe des salzreicheren Ws. an den Atlantischen Ozean in gewissen Grenzen gehalten. — Bezüglich der Temperatur des Mittelmeerwassers hat sich gezeigt, daß bedeutende Schwankungen derselben nur in den oberen Wasserschichten vorkommen. Die Frage der Verbreitung u. der Möglichkeit eines Tierlebens in großen Tiefen deckt sich im allgemeinen mit der Frage nach den Bewegungserscheinungen der Wassermassen, da nur durch eine sowohl horizontal als auch vertikal erfolgende Wasserbewegung eine fortdauernde Zufuhr der zum Leben notwendigen Stoffe erreicht wird. Eine solche fortdauernde Durchmischung müßte sich in der Konstanz der Zusammensetzung des Meerwassers ausdrücken. Die Existenz einer, wenn auch spärlichen, Sauerstoff benötigten Fauna in den Tiefen des Mittelmeeres darf als erwiesen betrachtet werden. Die gegenteiligen Resultate CARPENTER's, sowie der „Travailleur-Expedition“ (1881) erklären sich durch falsche Anwendung, bzw. fehlerhafte Konstruktion des Schöpfapparates. — Die Annahme von großen Mengen freier Kohlensäure in den Tiefen hat sich als nicht haltbar erwiesen. Die früheren Bestimmungen der freien und in sauren Carbonaten gebundenen Kohlensäure durch Auskochen des Meerwassers sind unzuverlässig, da TORNOË gezeigt hat, daß bei dieser Operation auch die neutralen Carbonate z. T. zersetzt werden. Die neueren Bestimmungen beweisen, daß sowohl

in den Ozeanen, wie im Mittelländischen Meere nur sehr geringe Schwankungen im Gehalte an halb- und ganzgebundener Kohlensäure vorkommen. Über die Wechselbeziehung, welche zwischen dem Kohlensäuregehalt der Meere und dem der Luft besteht, hat SCHLÖSING interessante Studien veröffentlicht. Derselbe Forscher hat auch dem Meerwasser eine regulierende Wirkung auf die Verteilung des Ammoniaks über die Kontinente zugeschrieben. Es ist nicht möglich, an dieser Stelle auf diese Fragen einzugehen.

Sauerstoff u. organische Substanzen im Meerwasser. Das Wasser des östlichen Mittelmeeres enthält bis zu den größten Tiefen (bis 3000 m) fast ebensoviel Sauerstoff, als an der Oberfläche. In allen Teilen konnte ein, wenn auch zumeist sehr armes, Tierleben nachgewiesen werden. Dem nur geringen Verbrauch an Sauerstoff in der Tiefe steht eine offenbar durch pflanzliche Organismen unter dem Einfluß des Sonnenlichtes erfolgende Produktion von Sauerstoff gegenüber, welche wiederum dazu mithilft, eine Anhäufung der im Meere durch Oxydation organischer Substanzen entstehenden Kohlensäure hintanzuhalten. Die in den obersten Wasserschichten durch die assimilierende Thätigkeit der Pflanzen geschaffenen organischen Substanzen werden in bedeutend größerer Menge, als durch Tiere oder sonstwie aufgebraucht werden kann, auf dem Meeresgrunde abgeschieden. Es bekräftigt dies die Annahme eines ziemlich allgemeinen Überwiegens der Sauerstoffproduktion über den Sauerstoffverbrauch im Meere.

Salpetrigsaure Salze im Meerwasser. In der vorigen Abhandlung hatte Vf. das nur spurenweise Vorkommen der salpetrigen Säure in den obersten Meeresschichten im Gegensatz zu dem etwas größeren Gehalt an salpetriger Säure in den Tiefen hervorgehoben. Fast durchgängig fehlt die salpetrige S. im Ägäischen Meere, was teilweise durch die geringe Tiefe dieses Teiles des östlichen Mittelmeeres, teilweise durch die unregelmäßige Gestaltung des Meeresgrundes zu erklären ist, welche einer die Verteilung von salpetriger S. fördernden Durchmischung der Wassermassen ungünstig ist. Bemerkenswert ist, daß das in der Enge zwischen Rhodus u. Kleinasien in das Ägäische Meer einströmende Wasser in den obersten Schichten so weit salpetrige S. enthält, als sonst nur Tiefenwasser. Es ist dies als Zeichen für das Emporsteigen von Tiefenwasser zu betrachten, eine Erscheinung, welche auch an anderen verengten Stellen des Mittelmeeres beobachtet wurde.

Brom und Jod. Die höchst wahrscheinlich durch die Lebensthätigkeit pflanzlicher Organismen (Algen) veranlaßte Verminderung des Brom- und Jodgehaltes des Mittelmeerwassers macht sich am auffallendsten an der afrikanischen Küste im Westen der Nilmündungen geltend. Vf. führt diese Erscheinung auf die hohe Sommertemperatur dieser Gegenden zurück, welche bedingt, daß die oberen, durch Verdunstung spezifisch schwerer gewordenen Wasserschichten durch die Ausdehnung des Ws. gehindert werden, unterzusinken, so daß annähernd dieselben Wassermassen immerfort der Meeresoberfläche nahe, also der halogenentziehenden Thätigkeit der Algen ausgesetzt bleiben und erst zu Boden sinken, wenn sie aus dem Bereich dieser Küste getreten sind. Wasserströmungen, welche auf ihrem Wege diesem Teil der afrikanischen Küste fernbleiben, zeigen einen höheren Halogenegehalt.

Über die einige Stellen des Grundschlammes bedeckenden Steinkrusten. Vf. hat früher gezeigt, welche bedeutende Rolle die durch organische Substanzen (pflanzliche und tierische Reste) im Meerwasser verursachten Fällungen anorganischer Stoffe spielen. Letztere lagern sich als lehmartiger Schlamm, vereinzelt auch als feste Steinkrusten ab. Einige im Ägäischen Meere an solchen Steinkrusten beobachtete Erscheinungen machen es wahrscheinlich, daß in Ausnahmefällen auf dem Meeresgrunde auch Lösungserscheinungen auftreten können. Es wurden nämlich an einigen Stellen kleine Steinstückchen heraufgeholt, welche ihrem ganzen

Habitus nach Reste von zum größten Teile wieder in *Leg.* gegangenen Steinkrusten darstellen dürften. Eine solche Wiederauflösung kann eintreten, wenn an einer Stelle die bei der Oxydation Ammoniak und Kohlensäure liefernden organischen Substanzen aufgebraucht sind oder sich in einer Art zerlegen, daß keine Fällungen mehr hervorgerufen werden können. Es kommt dann die lösende Kraft des Meerwassers zur Geltung, die überall da auftritt, wo Fällungsmittel fehlen. Auf die nähere Begründung und Ausföhrung dieser Hypothese kann hier nicht eingegangen werden.

Kapillares Aufsteigen von Meerwasser in Festlandsmassen. Da die Bildung von Kohlensäure in allen Schichten des Meeres und am stärksten auf dem Grunde erfolgt, wo der größte Teil der Pflanzen u. Tierreste zur Ablagerung kommt, so sollte man das Auftreten freier Kohlensäure, wenigstens an gewissen Stellen des Grundwassers, erwarten; sämtliche untersuchten Wasserproben zeigten aber mehr oder weniger alkalische Rk., ein Zeichen, daß in ihnen noch Monocarbonat enthalten ist. Es erklärt sich diese Thatsache aus dem Verbrauch der überschüssigen Kohlensäure zur Neutralisation des aus den organischen Substanzen zugleich gebildeten Ammoniaks oder, wenn letzteres in nicht genügender Menge vorhanden ist, um alle CO_2 zu binden, aus der Fähigkeit der letzteren, im Meerwasser lösend auf feinverteiltes Calcium- und Magnesiumcarbonat des lehmartigen Niederschlages einzuwirken. — Dieser Grundschlamm hat im allgemeinen eine helle Farbe; an manchen Stellen des Mittelmeeres, am häufigsten im nördlichen Teile des Ägäischen Meeres, lagern darunter grau gefärbte Schichten, deren Färbung von der Gegenwart organischer Substanzen herrührt; nur in einem Falle wurde fast schwarzer Schlamm heraufgeholt, welcher Schwefeleisen enthielt. Letzteres ist das Prod. der Reduktion der Sulfate des Meerwassers bei Gegenwart stickstoffhaltiger organischer Substanzen und von Eisenverbindungen; nur wenn nicht genug Eisen zur Fällung des Schwefels vorhanden ist, kann H_2S in das über dem Schlamm befindliche Meerwasser gelangen, wo es langsam wieder zu Schwefelsäure oxydiert wird. Im östlichen Mittelmeer wurde niemals Schwefelmetall oder H_2S gelöst gefunden. Gemäß der Gleichung $\text{H}_2\text{S} + \text{R}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3 = 2\text{FeO} + \text{S} + \text{H}_2\text{O} + \text{R}_2\text{CO}_3 \cdot \text{CO}_2$, welche die Endphase der Reduktion der Sulfate darstellt, sollte dabei in der Tiefe eine Vermehrung der im Meerwasser enthaltenen Doppelcarbonate erfolgen; das ist tatsächlich nicht der Fall, u. ebensowenig konnte eine Schwefelabscheidung in der obersten Schicht des Meeresgrundes konstatiert werden. Die vielen von Vf. vorgenommenen Analysen von Wasserproben, welche knapp über dem Meeresgrunde geschöpft waren, zeigen, daß im allgemeinen die Menge keines der Bestandteile des Meerwassers in Beröhrung mit dem an organischen Substanzen und an Ammoniumsalzen so reichen Schlamm eine Änderung erfährt. Diese Thatsache ist nach Ansicht des Vfa. nur durch die Annahme zu erklären, daß ständig Meerwasser in den Meeresgrund eindringt, von diesem aufgesaugt wird. Hierauf gründet Vf. seine Hypothese über das kapillare Aufsteigen von Meerwasser in Festlandsmassen durch wasserdurchlässige Schichten, veranlaßt teils durch chemische Rkk., teils durch Adsorptionerscheinungen in dem Grundschlamm, teils auch durch die aufsaugende Thätigkeit trockener, regenarmer Gebiete der Erdoberfläche, welche durch weite Schichten hindurch wirksam sein mag. Ein solches kapillares Aufsteigen von Meerwasser würde bald früher, bald später eine wenigstens teilweise Rückerstattung der auf dem Meeresgrunde abgeschiedenen Substanzen an die Luft oder das Meer ermöglichen. Es kann auf dem Festlande zum Auftreten von Petroleum, zu Exhalationen von Kohlensäure und Schwefelwasserstoff, zur Abgabe von Ammoniak an den Erdboden und an die Luft, zur Ablagerung von Salzmassen u. s. w. kommen. Das Zusammentreffen jener in aufsteigender Bewegung befindlichen Gewässer mit der Luft oder dem in absteigender Bewegung befindlichen atmosphärischen Sickerwasser wird allermeist zum Auftreten von Quellen föhren u. kann aber auch eine Reihe von chemischen Rkk. u. Mäucherlei

geologische Veränderungen verursachen. Die Hauptbetheiligung dieser in Teilen der festen Erde stattfindenden Wasserbewegung dürfte sich nach Ansicht des Vfs. auf langsam vor sich gehende Änderungen der Tiefe des Meeresgrundes und der Höhe des Festlandes durch Fällung oder Lösung im Inneren erstrecken, so daß sich mit Hilfe der mitgeteilten Thatsachen und der entwickelten Hypothese eine Vorstellung darüber gewinnen läßt, auf welche Weise aus dem einst wahrscheinlich die feste Erde bedeckenden Meer die Festländer entstanden sind. — Zum Schluß werden die Analysen zweier Quellwässer von der Insel Cerigo mitgeteilt, deren Resultat mit der Annahme übereinstimmt, daß Meerwasser in Festlandsmassen kapillar aufsteigt und in Quellen mit einem mehr oder weniger bedeutenden Überschufs von atmosphärischem Sickerwasser gemengt zu Tage tritt. — Der Abhandlung sind 9 Tabellen, welche die analytischen Zahlen enthalten, sowie eine Karte des östlichen Mittelmeeres beigelegt. (Monatshefte f. Chemie 1894. 530—604. August. [19/4.]* Wien. Univ.-Lab.)
MEYER.

Analytische Chemie.

Frank Johnson, *Die Bestimmung des Schwefels im Pyrit*. Um zu verhindern, daß beim Ausfällen der Schwefelsäure aus der durch Königswasser bewirkten *Lag.* des Pyrits Eisenoxyd mit dem Bariumsulfat fällt, versetzt man die *Lag.* mit Natriumhypophosphit. Hierdurch wird das Ferrisalz zu Ferrosalz reduziert, welches nicht mitgerissen wird, und die HNO_3 wird zerstört, so daß der Nd. leicht rein erhalten wird. (Chem. News 70. 212. 2/11.)
BODLÄNDER.

E. Bödtker, *Die Bestimmung des Chlors im Harn*. Von den Methoden zur volumetrischen Bestimmung des Chlors im Harn dürfte die Methode von VOLHARD-FALK die allgemeinste Anwendung finden. Außerdem hat man in der Chlortitrierung mit der Asche des Harns nach MOHR ein sehr genaues Verfahren. Die direkte Chlortitrierung im Harn nach MOHR liefert bekanntlich zu hohe Werte, weil die organischen Substanzen des Harns auch mit Silbernitrat reagieren, und der Harn außerdem Körper zu enthalten scheint, welche, die Endreaktion hinausschiebend, wahrscheinlich lösend auf Silberchromat wirken. Derartige Umsetzungen würden bei Gegenwart von Salpetersäure nicht stattfinden, da aber die MOHR'sche Titrierung nicht in salpetersaurer, sondern nur in neutraler oder schwach alkal. *Lag.* vorgenommen werden kann, so muß man den Harn versäuen, um diese klassische Methode in Anwendung zu bringen. Hätte man eine leicht ausführbare Methode, welche die Anwendung des MOHR'schen Prinzipes auch in unveräschem Harn gestattete, würde dem VOLHARD'schen Verf. vielleicht nicht mehr der unbedingte Vorzug zukommen.

Vf. ist nun zu einer Methode gelangt, die in bezug auf Genauigkeit und schnelle Ausführbarkeit der VOLHARD'schen nicht nachsteht. Wenn auch einige Harnsubstanzen die Ausführung der Chlortitrierung im Harn mit Silber verhindern, brauchen dieselben die Titrierung im umgekehrten Sinne, Silber mit Chlornatrium nicht zu beeinträchtigen. Wenn somit der mit Salpetersäure stark angesäuerte Harn mit überschüssiger Silberlag. versetzt wird, kann nur Silber gefällt werden. Beim vorsichtigen Neutralisieren des Filtrats mit einem schwachen Alkali, z. B. mit Magnesia, würde man eine Fl. erhalten, deren Alkaleszenz eine MOHR'sche Titrierung nicht schädlich beeinflussen würde. Ein Überschufs von Magnesia wäre zu vermeiden.

Das Gelingen des Titrierens würde alsdann davon abhängen, ob sich das Chlornatrium zuerst mit dem Silberoxyd, dem Silberphosphat und den organischen Ag-Verbb., zuletzt mit dem Silberchromat umsetzen würde. Zur Entscheidung dieser Frage versetzte Vf. 10 ccm Harn mit 5 ccm verd. Salpetersäure und 50 ccm $\frac{1}{10}$ normaler Silbernitratlag. Die Fl. wurde dann auf 100 ccm aufgefüllt und filtriert, von

dem Filtrate wurden 20 ccm abgemessen. Bei Zugabe von Magnesiamilch entstand ein grauer Nd., der durch wenige Tropfen K-Chromatlg. schmutzig rot wurde. Bei dem Titrieren mit $\frac{1}{10}$ NaCl-Lsg. konnte nur eine unsichere Endreaktion erzielt werden. Es wurden nunmehr wieder 20 ccm Filtrat mit dünner Magnesiamilch bis zur schwachen Trübung versetzt. Bei Zusatz von K-Chromat entstand ein schön roter Nd. Das Titrieren mit NaCl-Lsg. ging jetzt glatt vor sich, doch zeigte die Endreaktion keine reine Farbe, sondern eine etwas schmutzig gelbe. Weiteren 20 ccm Filtrat wurden jetzt nach dem Neutralisieren mit Magnesiamilch rasch einige Tropfen K-Chromatlg. beigelegt und mit NaCl-Lsg. titriert. Die Endreaktion war jetzt sehr scharf. Die nach diesem Verf. erhaltenen Resultate waren sehr befriedigend.

Für die praktische Ausführung der Methode giebt Vf. folgende Anweisung. 10 ccm des eiweißfreien Harns werden in einem 100 ccm fassenden Melakölbechen mit 5ccm Salpetersäure (D. 1,18) u. 50 ccm $\frac{1}{10}$ normaler Silberlsg. versetzt. Nachdem sich der Nd. von Chlorsilber abgesetzt hat, wird das Kölbchen bis zur Marke mit W. angefüllt u. gut umgeschüttelt. Man filtriert nun durch ein trockenes Filter in einen trocknen Kolben. Von dem Filtrate werden 20 ccm in ein ERLKENMEYER'sches Kölbchen von etwa 200 ccm gebracht und mit etwa 20 ccm W. verd. Als dann wird chlorfreie Magnesiamilch, zuletzt tropfenweise, bis zur schwachen Trübung der Fl. zugegeben. Mit Lackmuspapier wird geprüft, daß die Rk. nicht mehr sauer ist, dann werden rasch 3 Tropfen einer bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten K-Chromatlg. zugefügt u. mit $\frac{1}{10}$ NaCl-Lsg. bis rein gelb titriert. (Ztsch. physiol. Chem. 20. 193—202. 18/10. Christiania, chem. Lab. d. Unvi.) SACHSSE.

P. N. Raikow, *Nachweis von Chlor bei Gegenwart von Jod und quantitative Trennung derselben von einander*. Das Verf. gründet sich auf die Bildung eines völlig unl. Nd., wenn man aromatische Hydrazine (Phenylhydrazin, Tolyhydrazin etc.) mit CuSO_4 , H_2SO_4 u. l. Jodiden zusammenbringt, während mit Chloriden kein Nd. entsteht. Versetzt man wss. Phenylhydrazinhydrosulfatlg. mit wss. CuSO_4 -Lsg., so entsteht ein voluminöser graubrauner Nd.; hat man jedoch eine der beiden Lsg. vorher mit verd. H_2SO_4 versetzt, so entsteht kein Nd. mehr, auch nicht auf Zusatz von HCl oder Chloridlsg., während auf Zusatz von HJ oder Jodidlsg. ein voluminöser rötlichgrauer Nd. erzeugt wird, der kein Cl, unter Umständen aber alles J enthält. — Ausführung: Die frisch bereitete wss. Phenylhydrazinhydrosulfatlg. wird zuerst mit verd. H_2SO_4 und dann mit CuSO_4 -Lsg. im Überschuß zusammengebracht. Bei Ggw. von genügend viel H_2SO_4 bleibt das Gemisch klar. Mit dieser Lsg. versetzt man das Gemisch von Jodid- und Chloridlsg. und schüttelt um. Der entstehende Nd. wird abfiltriert und mit k. W. ausgewaschen. Um Cl im Filtrat nachzuweisen, versetzt man letzteres zuerst mit verd. H_2SO_4 und dann erst mit AgNO_3 -Lsg., um die Reduktion des AgNO_3 durch überschüssiges Phenylhydrazin lange hintanzuhalten. Cl kann titrimetrisch oder gewichtsanalytisch bestimmt werden. Zur J-Bestimmung wird der ausgewaschene Nd. vom Filter in eine Porzellanschale gespült, mit verd. KOH-Lsg. versetzt, aufgeköcht, der Nd. von $\text{Cu}(\text{OH})_2$ abfiltriert, das Filtrat angesäuert mit H_2SO_4 und J wie üblich bestimmt. — Bei Ggw. von Br versagt die Methode. Bromidlsg. ruft zwar nicht sofort einen Nd. mit dem Reagens Vfs. hervor, aber doch nach einiger Zeit. Auch durch Auswaschen läßt sich Br nicht völlig aus dem J-Nd. entfernen. Das Verf. läßt sich auch zum Nachweis von Br neben J bei Abwesenheit von Cl verwerten. (Chem.-Ztg. 18. 1661. Sofia. Chem. Labor. d. Hochschule.) HEFELMANN.

B. W. Kilgore, *Über die Bestimmung der Phosphorsäure durch Titrierung des gelben Niederschlages*. Die Methode von PEMBERTON, die Phosphorsäure aus sd. Lsg. durch Fällung mit wss. Molybdatlg. niederschlagen, giebt häufig zu hohe Resultate. Es liegt dies daran, daß hierbei Molybdänsäure ausfällt, die bei der Titrierung des

Nds. Alkali verbraucht. Der Vf. fand, daß es besser sei, die Fällung bei 60° vorzunehmen und die gewöhnliche Molybdatlg. zu benutzen, die durch Auflösen von 100 g Molybdänsäure in 417 ccm NH_3 , D. 0,96, und Eingießen in 1250 ccm HNO_3 von D. 1,20 bereitet wird. Man l. 2 g der zu untersuchenden Substanz in 30 ccm konz. HNO_3 und 5—10 ccm HCl , fügt zu einem aliquoten Teil der Lsg. NH_3 , bis ein Nd. sich auszuscheiden beginnt, und verdünnt auf 75 ccm. Man digeriert im Wasserbade bei 60°, setzt die filtrierte Molybdatlg. zu, läßt 4—5 Minuten stehen, filtriert möglichst schnell durch Asbest, wäscht den Nd. zuerst 3—4 mal durch Dekantieren mit je 75 ccm W. und dann auf dem Filter, bis das Filtrat nicht mehr sauer reagiert, löst in gemessener Kalilauge und titriert mit HNO_3 zurück. Ein Molekül Ammoniumphosphomolybdat erfordert 23 Mol. Alkali. (J. Amer. Chem. Soc. 16. 765—72. Nov.)
BODLÄNDER.

W. B. Stone und F. C. Scheuch, *Eine Methode zur Bestimmung von Calciumoxyd im gebrannten Kalk*. Zur Trennung des Calciumoxyds von den fremden Oxyden und von dem als Carbonat oder im verschlackten Zustande befindlichen Kalk eignet sich die Auflösung des Calciumoxyds durch eine Rohrzuckerlösung. Besondere Versa. ergaben, daß zur vollkommenen Auflösung von 1 g CaO eine Behandlung in der Kälte mit 150 ccm einer 10%igen Rohrzuckerlösung erforderlich ist. Magnesia wird weder für sich, noch in Ggw. von Kalk durch Rohrzuckerlösung aufgelöst; ebenso wenig werden Calciumcarbonat, Thonerde oder Eisenoxyd gelöst. Eisenoxyd invertiert die Rohrzuckerlösung, übt diese Wirkung aber nicht in Ggw. von Calciumoxyd aus. Die Bestimmung des von der Rohrzuckerlösung aufgenommenen Calciumoxyds kann nach Fällung desselben als Oxalat gewichtsanalytisch oder, was einfacher ist, maßanalytisch durch $\frac{1}{2}$ -Normal- HCl u. Tropäolin oder Rosolsäure vorgenommen werden. (J. Amer. Chem. Soc. 16. 721—25. Nov. Purdue Univ.)
BODLÄNDER.

P. Schottländer, *Über Triammoniumorthophosphat und den qualitativen Nachweis des Magnesiums*. Bedient man sich zur Prüfung auf Magnesium des Ammoniumphosphats statt des Natriumphosphats, so scheidet sich häufig auch bei Abwesenheit von Magnesium ein feinkrystallinischer Nd. ab, der große Ähnlichkeit mit Magnesium-Ammoniumphosphat besitzt, jedoch Triammoniumphosphat ist. Über den Krystallwassergehalt dieses Salzes liegen zwei verschiedene Angaben vor. Nach SESTINI bindet dasselbe 5, nach KRAUT 3 Mol. W. Werden 3 Vol. Ammoniumphosphatlg. (1:10) mit 3 Vol. Salmiaklg. (1:8) vermischt, zu der auf etwa 60° erwärmten Mischung 2 Vol. Ammoniak (1,900—1,905) gesetzt, welche man vorher mit 1 Vol. W. verdünnt hatte, und die Fl. in einem verschlossenen Gefäße der langsamen Erkaltung überlassen, so scheiden sich derbe, vierflächige Prismen mit schräger Endfläche ab. Dieselben haben die Zus. $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$. An der Luft verlieren sie langsam NH_3 . (Z. anorg. Ch. 7. 343—44. 30/10. [2/10.] Charlottenburg.) MEYER.

Julius Perret, *Einwirkung der Sande und Wasser der Sahara auf die Cements und hydraulischen Kalks*. Der starke Gehalt der Sande und Wasser an Gips macht deren Benutzung bei Herstellung von Beton aus hydraulischem Mörtel unthunlich, weil der Gips allmählich mit der Thonerde des Mörtels das Calciumsulfoaluminat von Caudat bildet u. so den Beton zerstört. (C. r. 119. 654—56 [15/10.]) SACHSSE.

P. M. Raikow, *Trennung des Kupfers von Cadmium, Zink u. Nickel*. Versetzt man eine Kupfersatzlg. mit etwas Schwefelsäure und einem Überschuß von Phenylhydrazinsulfat und giebt zu dem Gemisch tropfenweise so viel Kaliumjodidlg. hinzu, bis kein Nd. mehr entsteht, so sammelt sich nach öfterem Umschütteln der Nd. auf der Oberfläche der Fl., welche klar und farblos hinterbleibt. Der Nd. enthält alles Kupfer, falls nur ein geringer Überschuß an Jodkalium zugefügt wurde; Cadmium, Zink und Nickel bleiben im Filtrat gelöst. Der erhaltene Nd. wird zur Best. des

Kupfers mit W. ausgewaschen, in eine Porzellanschale gespült, mit etwas rauchender Salpetersäure aufgeköcht, wobei das Jod entweicht, und zur Fällung von CuO mit Kalilauge gekocht. (Chem.-Ztg. 1894. 1739. 7/11. Labor. der Hochsch. zu Sofia.)

Meyer.

A. Chassy, Über die Elektrolyse des Kupfersulfats. Unterwirft man das Kupfersulfat in der Wärme der Elektrolyse, so erhält man meist einen deutlichen, rotvioletten Absatz, der nicht immer gleichmäßig ist; erniedrigt man die Temperatur unter 100°, so gewinnt man eine geringe Menge gelblichbrauner Kupferkrystalle. Je niedriger die Temperatur, desto größer ist die Ausbeute an Kupfer. Eine Vermehrung der Stromstärke (unter 100 Amp.) oder eine Verminderung der Konzentration bringen die gleiche Wirk. hervor, wie eine Ermäßigung der Temperatur. Immer erhält man die roten Krystalle, sobald man mit einer fast neutralen Lsg. arbeitet. Bei der Analyse der Absätze nach dem Verfahren von RICHÉ findet man darin, sobald mkr. nirgends gelbes Cu wahrnehmbar ist, Kupfersuboxyd. Auch erhält man einen Unterschied hinsichtlich der Gewichtsmenge des Absatzes am negativen Pole, sobald man mit dem Voltameter in der Kälte arbeitet. In der Wärme beträgt immer der Verlust des Nd. so viel, als dem Oxydationsprodukt bei Elektrolyse der kalten Lsg. entspricht. Die Gewichtsverminderung der positiven Kupferelektrode in der heißen Lsg. ist stets geringer, als die Vermehrung der anderen Elektrode infolge einer schwachen Oxydation; man kann also nicht aus den Bestimmungen, die man mit einer heißen Lösung angestellt hat, einen Schluss auf die Intensität des Stromes ziehen. Auch schon eine saure Rk. der Lsg. kann zu Irrtümern Veranlassung geben (J. Pharm. Chim. [5.] 30. 396—98. 6/11.)

PROSKAUER.

Harry F. Keller, Über die Analyse von amerikanischem Raffinadkupfer. Für die Analyse empfiehlt der Vf. den von HAMPE (94. I. 109) vorgeschlagenen Gang, der im wesentlichen auf der Ausfällung der Hauptmenge des Kupfers als Kupfer-rhodanür beruht. Um aus dem beim Auflösen des Kupfers hinterbleibenden Rückstand das Selen und Tellur abzuscheiden, l. der Vf. denselben in HNO₃, versetzt, nachdem die überschüssige HNO₃ verdampft ist, mit HCl, nimmt mit W. auf, filtriert und fällt aus dem Filtrat Selen und Tellur durch Erwärmung mit Hydroxylamin. (J. Amer. Chem. 16. 785—89. Nov.)

BODLÄNDER.

Fernand Gaud, Bestimmung der Glucose durch alkalische Kupferlösung. Bringt man in eine sd. alkal. Cu-Lsg. eine Glucose-lsg., so ist die Reduktion nicht augenblicklich, und ein Teil der Glucose wird durch das Alkali zersetzt. Dadurch wird bekanntlich ein Fehler in der Bestimmung hervorgerufen, den man in verschiedener Weise zu vermeiden suchen kann. Gewöhnlich arbeitet man mit so verd. Zuckerlsgg. (0,5—1%), daß der Fehler möglichst minimal wird. Hierzu muß man indes einen vorläufigen Versuch anstellen, der dann gestattet, die zu untersuchende Lsg. auf die verlangte Verdünnung zu bringen. Es ist indes leicht, die Schwierigkeit zu umgehen und direkt den Glucosegehalt unverd. Lsgg. festzustellen, wenn man das Resultat von dem begangenen Fehler, der vorher berechnet ist, befreit. Zu diesem Zweck hat Vf. eine große Anzahl von Bestimmungen mit Zuckerlsgg. von bekanntem Gehalt angestellt, deren Gehalt zwischen 0,1—10%, schwankte. Die Fehler konnten dann für jede Lsg. genau festgestellt werden, und das Mittel von 400 Bestimmungen kann durch folgende einfache Gleichung ausgedrückt werden:

$$y = -0,000\,048\,01x + 0,028\,763\,59x^2,$$

worin der Fehler y als Funktion des genauen Gehaltes x ausgedrückt ist. Zur Rechnung muß man den von dem Versuche gegebenen Gehalt θ einführen, wodurch die Formel wird:

$$0,028\,76x^2 - 1,000\,048\,01x + \theta = 0.$$

Noch eine dritte Leg. der Aufgabe ist möglich, indem man das fixe Alkali der Cu-Leg. durch Ammoniak ersetzt, das auf Glucose bei 100° ohne Einw. ist. Das Kupferoxyd wird reduziert, aber das entstandene Oxydul findet man entfärbt in dem Augenblicke, wo die Reduktion beendigt ist. Man muß im H- oder N-Strome und bei einer Temperatur von 80° arbeiten, damit das Oxydul sich nicht wieder oxydiert, und aus der Fl. nicht zuviel Ammoniak entweicht. Indes sind die Vorteile dieses Verfahrens sehr groß. (C. r. 119. 650—52. [15/10.*]) SACHSSE.

B. Schulze, *Die Bestimmung des Lecithingehaltes der Pflanzensamen*. Vf. wendet sich gegen die Kritik, die B. v. BITTO (S. 256) an dem Verfahren von SCHULZE und STEIGER zur Lecithinbestimmung geübt hat. Vf. erwidert, daß seine Methode genügt, wenn man dafür sorgt, daß die Pflanzensamen nicht nur auf das feinste zerrieben sind, sondern auch den hohen Grad der Zerteilung während der Extraktion beibehalten. Die Samen von Capsicum annuum konnten Vf. nicht genau in der gleichen Weise behandeln. Dieselben waren so fettreich, daß sie sich auf der DREFFS'schen Reibe nicht fein zerreiben ließen. Sie wurden zunächst grob zerkleinert und sodann mit Ä. behandelt. Der von dem größten Teil des Fettes befreite Rückstand wurde dann auf der DREFFS'schen Reibe auf das feinste zerrieben und dann ebenso behandelt wie die anderen Samen. Das Gewichtsverhältnis zwischen diesem fein zerriebenen und dem ursprünglichen Pulver muß allerdings zur Berechnung des Resultates ermittelt werden. Auffallend ist die große Differenz, die bei Capsicum annuum zwischen der von v. BITTO u. der von dem Verfasser gefundenen Zahl sich zeigt. BITTO fand 1,55—1,85%, während Vf. bei 22maliger Wiederholung der Ä-Extraktion nur ca. 0,5% Lecithin fand. Vf. schließt mit einigen Bemerkungen über die Entstehungsgeschichte der ganzen Methode. (Ztschr. physiol. Chem. 20. 225 bis 232. 18/10.) SACHSSE.

Carl Böttinger, *Zur Abscheidung und Bestimmung des Milchfettes*. Das Verf. soll nur als Orientierungsmittel dienen. — Ausführung: In einen sogen. Butterprüfer, der eine Teilung in 0,2 ccm besitzt, füllt man genau 6 ccm Milch, setzt 1,2 g ausgeglühte amorphe SiO₂ hinzu, verschleift die Röhre mit dem Daumen und schüttelt danach 5 Min. lang kräftig durch. Zwischen der zweiten u. dritten Minute gerinnt die Milch; nach Ablauf der 5 Min. ist dieselbe mit einer schaumigen M. bedeckt. Unter vorsichtigem Drehen der Röhre wird nun mit kleiner Flamme so erhitzt, daß kein Stoßen der M. eintritt, bis sich das Butterfett als gelber Ring über der wss. Fl. abgeschieden hat, was nach 1 Min. der Fall ist. Durch Klopfen auf die Röhrenwand befördert man die Ringbildung, kühlt dann rasch ab und liest das Vol. der Fettschicht ab. Der untere Rand des Fettringes tritt scharf über der weißen Brühe, die 6,2 ccm einnimmt, hervor, weniger deutlich der obere, etwas bläsig bleibende Rand. Das Gewicht des Fettringes wird durch Ausschütteln mit Ä. und Verdunsten des Ä-Extraktes bestimmt. (Vorstehendes Verf. ist durch die Schleudermethoden und WERNER SCHMID's Methode überholt und dürfte kaum praktisch verwertet werden. D. Ref.) (Chem.-Ztg. 18. 1660.) HEFFELMANN.

Th. Omeis, *Über die Ursachen der Differenzen bei der Extraktbestimmung im Weine*. Die Methode der Extraktbestimmung im Weine durch direktes Eindampfen, wie dieselbe vom Bundesrate für die solltechnische Unters. der Weine vorgeschrieben ist, genügt nicht in allen Fällen. Vf. empfiehlt folgende genauere Ausführungsvorschrift: 1. Das Eindampfen des Weines auf dem Wasserbade. 50 ccm Wein, bei 15° gemessen, werden in der Normalplatinerschale auf dem Wasserbade, welches sich im flotten Sd. befindet, so lange eingedampft, bis das Extrakt anfängt, schwer fl. zu werden. Durch zu langes Eindampfen kann sich Verlust infolge von Verflüchtigung von Glycerin einstellen. — 2. Das 2¹/₂-stündige Trocknen des eingedampften Weines im Wassertrockenschranke: Man benutze nur einen solchen Trockenschrank, welcher

mehrere, z. B. vier, von allen Seiten dem Wasserdampf ausgesetzt, somit vollständig von einander getrennte, gleich große Abteilungen enthält. Der Innenraum der Abteilungen soll nachfolgende Dimensionen haben: Höhe 6 cm, Breite u. Tiefe 10 cm. Trockenschränke mit wesentlich größeren Innenräumen, sowie ferner größere Trockenschränke mit zwei oder mehr direkt übereinanderliegenden Etagen sind für Weinextraktbestimmungen nicht brauchbar. Diese Erscheinung gründet sich auf die größere Flüchtigkeit des Glycerins in größeren Räumen. Ein Wein zeigte beim Trocknen in der oberen Etage eines gewöhnlichen Wassertrockenschrankes 1,583%, beim Trocknen in der unteren Etage 1,492% Extrakt, obschon in beiden Etagen völlig gleiche Temperatur vorhanden war. Bei Bestimmung nach obigem Verf. Vfs. ergaben sich 1,556 und 1,554% Extrakt. Größere Differenzen als 0,02%, entstehen nach Vfs. Verf. nicht. (Chem.-Ztg. 18. 1660.)

HEFELMANN.

Dutto, Zur quantitativen Bestimmung der Peptone. Hierzu dient eine Kaliumwismutjodidlsg., durch welche die Peptone vollkommen gefällt werden; der Nd. ist orangerot und im Überschuß des Reagenzes unl. Man läßt 12—24 Stdn. absetzen, sammelt den Nd., wäscht ihn mit durch Schwefelsäure leicht sauer gemachtem W. aus und trocknet ihn unter der Luftpumpe. Im Nd. bestimmt man die Menge des Wismuts als Bi_2O_3 , oder besser im metallischen Zustande und berechnet die Peptonmenge, indem 1 g Pepton = 0,141—0,147 g Bi entspricht. Das Verf. ist für alle peptonhaltigen Flüssigkeiten — wie Magensaft, Harn — brauchbar, ausgeschlossen sind die alkaloidhaltigen Substanzen. (Dtsch. Med. Ztg.; Pharm. Centr.-H. 35. 636.)

PROSKAUER.

F. Schaak, Zur quantitativen Bestimmung des Antipyrins. Das Verf. beruht auf der Bildung von Nitrosoantipyrin bei Einwirkung von N_2O_5 auf Antipyrin und ist ein kolorimetrisches; die bei der erwähnten Rk. entstehende blaugrüne Färbung ist noch bei einer Verdünnung von 1 : 20 000 deutlich sichtbar. Man extrahiert das zu untersuchende Objekt mit Chlf., verdampft letzteres, nimmt den Rückstand in W. auf und fügt NaNO_3 (1 ccm einer 1%igen Lsg.) und 1,5 ccm H_2SO_4 (1%ige) hinzu. Die in Lsg. befindliche Menge des Antipyrins darf 0,2% nicht überschreiten; als Vergleichsfl. dient eine Lsg. von 0,02 g Antipyrin in 25 ccm W. (Amer. J. Pharm. 1894. 321; Pharm. Centr.-H. 35. 635.)

PROSKAUER.

W. E. Stone, Eine Vergleichung der Methoden zur Stärkebestimmung. Es wurden verglichen die Inversion durch verdünnte HCl , durch HNO_3 , durch Oxalsäure und HNO_3 , und durch Salicylsäure, sowie die Stärkebestimmung nach ASBOTH durch Fällung der Stärke mit gemessener Barytlsg. und Zurückmessung des Überschusses. Die fünf Methoden gaben übereinstimmende Resultate bei reiner Kartoffelstärke, sie zeigten aber sehr große Unterschiede bei der Unters. von Mehl, Kleie, Heu etc. Auch solche Materialien, deren Abkochungen sich mit Jod gar nicht bläuten, wiesen bei Behandlung nach den fünf Methoden scheinbare beträchtliche Stärkemengen auf. Der Grund hiervon liegt darin, daß die Xylosen durch Inversion in Substanzen verwandelt werden, die reduzieren u. drehen, u. daß sie auch durch Baryt gefällt werden. Die besten Resultate bei der Stärkebestimmung giebt die Inversion durch Malzaufgufs, welcher nur die Stärke invertiert, Xylane aber oder Xylosen nicht verändert. (J. Amer. Chem. Soc. 16. 726—33. Nov. Purdue Univ.)

BODLÄNDER.

S. Kaplan, Über die neueren Methoden der Talgtiterbestimmung. Der Talgtiter, d. i. der Erstarrungspunkt der aus dem Talge gewonnenen Fettsäuren, bestimmt den Wert des Talges für die Kerzenfabrikation. Vf. beschreibt die von DALICAN erfundene und von J. WOLFEAUER verbesserte Methode dieser Titerbestimmung. 120 g Talgprobe werden in einem Becherglase über den F. erhitzt und in dieselbe

45 ccm KOH (D. 1,509) so lange eingeführt, bis gleichmäßige Mischung entstanden ist. Die Mischung bleibt alsdann 2 Stunden bei 100° stehen, — eine Probe derselben muß sich klar in 15 %igem A. lösen — wird mit 165 ccm H₂SO₄ (D. 1,143) zerlegt und so lange gekocht, bis die geschmolzenen Fettsäuren klar obenauf schwimmen. Die nach dem Erkalten abgehobenen Fettsäuren werden erst mit saurem, dann mit reinem W. ausgekocht und alsdann 2 Stunden bei 100° getrocknet. Zur Bestimmung von E. wird eine Epruvette von 3,5 cm Durchmesser und 15 cm Länge bis auf 1—1½ cm unter den Rand mit den Fettsäuren gefüllt. Das Thermometer ist von — 1° bis 60° in 0,2° Grade geteilt und durch einen ausgeblasenen Kropf verkürzt. Mit dem eingesetzten Thermometer wird in der geschmolzenen Masse so lange geführt, bis dieselbe undurchsichtig wird, und dann der höchste Thermometerstand als E. abgelesen. (Chem. Revue d. Fett- u. Harz-Ind. Heft 4. 5/11.) FROMM.

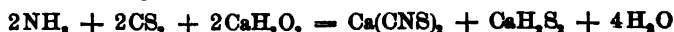
A. Stift, Über die Untersuchung der Zucker- und Konditorwaren. Vf. giebt einen Überblick über die gebräuchlichen Zuckerbestimmungsmethoden und zählt dann die Zuckerpräparate auf, welche für Konditorwaren in Betracht kommen. Die Zuckerpräparate werden von den Fabriken nicht, wohl aber einige derselben zuweilen von den Zwischenhändlern durch Schwerspat, Gips, Kreide, Mehl, Dextrin etc. verfälscht. Bei der Untersuchung der Konditorwaren beschäftigt sich Vf. hauptsächlich mit Bonbons, Dragées und Pastillen. Dieselben sind nach ihrer Bereitungsweise meist sehr komplizierte Gemische, bei deren Untersuchung man auf die gleichzeitige Anwesenheit von Saccharose, Traubenzucker, Invertzucker, Traganth, Dextrin, Gummi etc. zu rechnen hat, so daß es unmöglich ist, eine allgemein anwendbare Methode für die Untersuchung der Zucker- und Konditorwaren in Vorschlag zu bringen. Von Verfälschungen, auf welche zu achten ist, macht Vf. auf giftige Farben, unechtes Blattgold, Gips, Schwerspat, Kreide, Pfeifenerde, Sandpulver, Infusorien-erde etc. aufmerksam. (Sep. v. Vf. — Mittl. der chem.-techn. Versuchstation des Zentral-Vereins für Rübenzuckerindustrie in der Österr.-Ungar. Monarchie. — Vortrag, gehalten in der 65. Versamml. deutsch. Naturf. u. Ärzte Wien 25/9.) FROMM.

Patente.

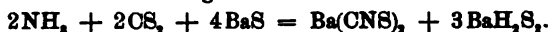
White Lead Company Limited, London, Apparat zur Herstellung von Bleisulfat. Der im Hauptpatent beschriebene Vergasungs-ofen steht durch die Verbrennungskammer in offener Verb. mit dem Kondensator, in welchem die oxydierten Bleidämpfe kondensiert werden, so daß bei der Inbetriebsetzung des Apparates sowohl, als bei der zeitweiligen Beschickung mit frischer Feuerung die in der Vergasungskammer durch Verbrennung der Feuerung entstandenen Unreinigkeiten in die Verbrennungskammer und von dort in den Kondensator gelangen und das dort befindliche Bleiprodukt verschlechtern. Dies wird dadurch vermieden, daß der Generatorofen, bzw. die Vergasungskammer von der Verbrennungskammer durch einen Schieber getrennt wird, der die Verb. zwischen ihnen abschließt, und daß fernerhin der Generatorofen, wenn nötig, mit einem besonderen Zugkanal zum Schornstein, der ebenfalls mit einem Schieber ausgerüstet ist, versehen wird. Überdies wird ein Strahl überhitzten Dampfes zwischen die Bleidämpfe eingeführt, wenn sie vom Generatorofen in die Verbrennungskammer übergehen, wodurch eine vollkommener Oxydation und damit ein besseres Prod. erzielt wird. (Patentbl. 15. 817. DRP. 77 122. 30/4. 93. — Zus.-Pat. zu 23 093. 23/5. 89.)

E. Wiese, Hamburg, Darstellung von flüssigem Leim. Einen schnell trocknenden, konservierend wirkenden, flüssigen Leim, besonders für photographische Positivs, erhält man durch gleichzeitiges Lösen von Chloralhydrat u. Leim in W. (Patentbl. 15. 817. DRP. 77 103. 17/1. 94.)

H. W. Crowther, West Bromwich, und **E. C. Rossiter**, Smethwick, *Verbesserungen in der Fabrikation von Rhodaniden*. Man erhält Calciumrhodanid durch Digestion von NH_4 , CS_2 und Kalk in dem durch die Gleichung:



gegebenen Verhältnis, wobei man aber Kalk und NH_4 in geringem Überschuß anwendet. Das NH_4 bringt man in 7–15%iger wss. Lsg. in eine mit Rührer und Wassermantel versehene Autoklave; in den Mantel muß man auch kaltes W. zur schnellen Kühlung einfließen lassen können. Darauf mischt man den Kalk bei und hierauf das CS_2 . Man läßt den Druck auf 60–80 Pfund auf den Quadratzoll steigen und erhitzt von neuem, wenn der Druck sinkt. An Stelle von Kalk kann man auch andere Basen, Strontian, Baryt, Magnesia, Ätzalkalien, anwenden. Die Lösung von Rhodanid und Sulphydrat behandelt man in besonderen Gefäßen mit CO_2 u. benutzt den entweichenden H_2S zur Darst. von S oder von H_2SO_4 . Das Calciumcarbonat wird abfiltriert. Will man Alkalirhodanide darstellen, so zersetzt man das Calciumrhodanid durch Alkalicarbonat oder Alkalisulfat. An Stelle der Hydroxyde von Kalk etc. kann man auch Sulfide anwenden. Bei Benutzung von Schwefelbarium verläuft die Rk. nach der Gleichung:



(EP. 17 846. 22/9. 93.; J. Soc. Chem. Ind. 13. 887. 29/9.)

BODL.

A. R. Ling, Wimbledon, *Darstellung von Anhydro-o-sulfaminbenzoesäure (o-Benzoesäuresulfonid) oder von deren Salzen aus käuflichem Saccharin*. Um die im käuflichen Saccharin enthaltenen Anhydro-o-sulfaminbenzoesäure und p-Sulfaminbenzoesäure von einander zu trennen, benutzt man die Eigenschaft der o-Säure, neutrale Salze schwacher Säuren zu zersetzen u. in Lsg. zu gehen, während die p-Säure nicht angegriffen wird und ungelöst bleibt. Man l. 1 Teil Natriumacetat in 10 Tl. W. und behandelt damit 2 Teile von 60%igem Saccharin in der Kälte oder in der Wärme. Die abgekühlte Fl. wird von der unl. p-Säure filtriert; aus dem Filtrat wird durch Dest. die freigewordene Essigsäure abgeschieden und die o-Säure wird aus ihrem Natriumsalz gewonnen. (EP. 21 417. 10/11. 93.; J. Soc. Chem. Ind. 13. 836–37. 31/8.)

BODL.

J. S. Mac Dougall u. **J. T. Mac Dougall**, London, *Herstellung von Insektenvertilgern*. Bei dem gewöhnlichen Verf. der Herstellung einer Insekten tötenden Fl. durch Extraktion von Tabak mit h. W. wird viel Nikotin verflüchtigt. Um dies zu verhindern, setzt man dem W. eine geringe Menge einer Mineralsäure, z. B. 16 Unzen konz. H_2SO_4 auf 100 Pfund Tabak, zu. (EP. 14 412. 26/7. 93.; J. Soc. Chem. Ind. 13. 833. 31/8.)

BODL.

C. A. Burghardt, Manchester, *Verbesserung in der Herstellung von Verbindungen, die zur Behandlung von Abwässern Verwendung finden*. Eine Mischung von Ferrisulfat, Ferrichlorid, Aluminiumsulfat u. eventuell Natriumsulfat soll in Stücken dem Abwasser behufs Reinigung zugesetzt werden. Man bereitet die Mischung, indem man feingepulverten Bauxit oder ein anderes thonerdehaltiges Material, Eisenoxyd u. Salz mit H_2SO_4 mischt oder zu einer wss. Lsg. von Aluminiumsulfat eine konz. Lsg. von Ferrichlorid u. Natriumsulfat zusetzt und in beiden Fällen die Masse eindampft. Das Verhältnis von Aluminium zu Eisen in der Mischung soll je nach der Art der zu behandelnden Abwässer variiert werden und die Masse, die zur Reinigung von gewöhnlichen Hausabwässern dient, soll 11% Eisen als Ferrisulfat oder Ferrichlorid u. 2,5% Aluminium als Sulfat enthalten. (EP. 14 801. 2/8. 93. J. Soc. Chem. Ind. 13. 832. 31/8.)

BODL.

F. W. Fletcher, Enfield, *Verbesserungen in Chinapräparaten*. Der Vf. will ein als Tonicum und Adstringens wertvolles Präparat, in welchem außer den Alkaloiden auch Chinasaure, Chinorin und Chinagerbsäure enthalten sind, durch Extraktion von Chinarinde mit Bromwasserstoff u. Eindampfen mit Glycerin darstellen. Eine Fluidounce des Präparates soll die wertvollen Bestandteile von 1 Gewichts-ounce Rinde enthalten. (EP. 12 796. 2/7.; J. Soc. Chem. Ind. 13. 903–4. 29/9.)

BODL.

Osborne, T. B. 998.	Rinne, F. 1005. 1011.	Schols, L. 1005.	Stone, W. E. 1019.
Partheil, A. 993.	Roux, E. 1001.	Schottländer, P. 1019.	1022.
Perret, J. 1019.	Ruhemann, S. 979.	Schultz, K. 973.	Thal 1002.
Pictet, R. 961.	Schaak, F. 1022.	Schulze, E. 1021.	Töhl, A. 973.
Piepenbrink, P. 981.	Scheuch, F. C. 1019.	Siegfried, M. 998.	Tschermak, G. 1011.
Pinner, A. 989.	Schmidt, H. 982.	Silber, P. 988.	Vaillant, V. 975.
Proskauer, B. 995.	Schmidt, M. 984.	Sisley, P. 975.	Voorhees, C. G. 993.
Quincke, G. 998.	Schneider, E. A. 961.	Smith, E. F. 967.	Wanklyn, J. A. 972.
Raikow, P. N. 1018.	966.	Spiegler, E. 1001.	Willstätter, R. 973.
1019.	Schneider, R. 999.	Spirgatis, H. 992.	Zincke, T. 984.
Renard, A. 984.	Schöpf, M. 985.	Steinitz, J. 986. 988.	
Retgers, J. W. 1008.	Schöpp 1005.	Stift, A. 1023.	

Alleinige Inseraten-Annahme
bei **Rudolf Mosse**
Annoncen-Expedition
für sämtliche Zeitungen
Deutschlands u. d. Auslandes.

Hamburg, Berlin, Breslau, Chemnitz, Cöln a. Rh., Dresden, Frankfurt a. M., Leipzig, Magdeburg, Mannheim, München, Nürnberg, Prag, Stuttgart, Wien, Zürich, London.

Anzeigen.

Inserations-Gebühren
für die
60 mm breite Petitzeile
20 Pfennige.

Verlag von **Georg Reimer** in Berlin.

Soeben erschienen:

[172

Lewin, L., die Pfeilgifte. Historische und experimentelle
Untersuchungen. Preis M.1.80.

Platinschmelze und Platinaffinerie

der Tentelew'schen chemischen Fabrik bei St. Petersburg. [140

Chemisch reines Platin in Barren, Blech, Draht (hart oder weich), Tiegel, Schalen,
Konzentrationsgefäße für Schwefelsäure und sonstige Geräte, auch nach Zeichnung.
Platinbruch wird in Zahlung genommen. — Adresse:

Tentelew'sche chemische Fabrik, St. Petersburg.

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg, Hohe Bleichen 34.

Noch in diesem Monat beginnt Band VIII der

Zeitschrift

für

Anorganische Chemie.

Unter Mitwirkung von

M. Berthelot-Paris, C. W. Blomstrand-Lund, B. Brauner-Prag, F. W. Clarke-Washington, A. Classen-Aachen,
P. T. Cleve-Upsala, A. Cossa-Turin, W. Crookes-London, A. Ditte-Paris, C. Friedhelm-Berlin, W. Gibbs-
Newport, W. Hempel-Dresden, S. M. Jörgensen-Kopenhagen, K. Kraut-Hannover, G. Lunge-Zürich,
J. W. Mallet-Virginia, D. Mendelejeff-St. Petersburg, V. Meyer-Heidelberg, L. Mond-London, L. F.
Nilson-Stockholm, A. Piccini-Florenz, H. E. Roscoe-London, K. Seubert-Tübingen, W. Spring-Lüttich,
T. E. Thorpe-London, Cl. Winkler-Freiburg und anderen Fachgenossen

herausgegeben von

Gerhard Krüss

in München.

Erscheint in zwanglosen Heften, die zu Bänden von etwa 30 Bogen zusammengefaßt
werden. Ein Band kostet M. 12.—.

Probehefte portofrei. Ein vollständiger Band zur Ansicht zu Diensten.

Verlag von **Leopold Voss** in **Hamburg**, Hohe Bleichen 34.

Repetitorium der Chemie.

Mit besonderer Berücksichtigung der für die Medizin wichtigen Verbindungen
sowie des

„Arzneibuches für das Deutsche Reich“

namentlich zum Gebrauche

für **Mediziner und Pharmazeuten.**

Bearbeitet von

Dr. Carl Arnold,

Professor der Chemie an der Königlichen Thierärztlichen Hochschule zu Hannover.

Sechste, verbesserte und ergänzte Auflage. 1894. Preis gebunden M. 6.-.

Japanlackfarbe,

peinture brillante du Japon,
schützt Holz und Metalle gegen atmo-
sphärische Einflüsse besser als Ölanstrich
oder Lacküberzug. [118]

Societät Molijn & Co., Rotterdam.

Deutscheschwamm-Import-Haus

J. Lorenz, Offenbach a. M.

Billigste und reellste Be-
zugsquelle in Schwämmen
jeder Art. [158]

Muster-Sortimente 5—100 Mark.

Jute-Sackband,

4fach bis 6fach à 60 Pf. per Kilogr., 8fach
bis 11fach à 65 Pf. per Kilogr.

Sackcordel,

gute, starke Qualität à 75 Pf. per Kilogr.

Plombenschnur

zum Zubinden der Säcke, welche plomb-
iert werden sollen, à 100 Pf. per Kilogr.

Näh-Bindfaden

zum Zunähen der Säcke à 110 Pf. per
Kilogr. liefern als Spezialität [198]

Brüder Holtschmidt,
Braunschweig. 67.

Bitte

den beifolgenden Prospekt der Verlagsbuchhandlung Leopold Voss nicht ungenutzt
fortzulegen. — Für Herren, denen ihre wissenschaftliche oder praktische Thätigkeit in
die Zeit liefe, alle Erzeugnisse der modernen Dramenproduktion zu sehen oder zu lesen
ist besonders „Das Deutsche Drama“ von Prof. Littmann zu empfehlen, ein Buch, dessen
erste Auflage in weniger als zwei Monaten vergriffen war.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Buchhandlung Gustav Fock, Leipzig.
Magazingasse

sucht zu **kaufen** und bittet um
Angebote: [171]

Liebig's Annalen
der Chemie u. Pharmacie

vom Beginn ab. Auch kleinere Serien,
sowie Angebote einzeln. Bände erbeten!

Analytische
Waagen und Gewichte
empfiehlt billigst
Aug. Degenhardt.
Cassel, Jordanstr. 2.

VON PONCET, GLASHÜTTEN WERKE.
Berlin S.O., Köpnickerstrasse 54.



Neu!

Neu Filtrirtrichter mit Innenrippen.
sehr praktisch.

Preisverzeichnisse gratis und franko.

Fabrik und Lar-
aller

Gefässe und
Gerätschaften
für chem. pharm.
Zwecke,

desgl. **Schau- und**
Verpackungsgefässe
für **Chemikalien, Drogen**
Parfumerie etc.

Central-Blatt.

Vollständiges Repertorium
für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie.

Redaktion: Professor Dr. Rudolf Arendt
in Leipzig-Gohlis, Sidonienstrasse 7, I.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Dr. G. BODLÄNDER in Clausthal i/H. — Dr. E. FROMM in Freiburg i. B. — Dr. HEFELMANN in Dresden. — Prof. Dr. JANBECK in Agram. — Dr. RICH. JOS. MEYER in Berlin. — Dr. F. MUHLERT in Prag. — Prof. Dr. W. NERNST in Göttingen. — Prof. Dr. F. NIES in Hohenheim. — Prof. Dr. R. SACHSSE in Leipzig. — Dr. A. SAUER in Heidelberg. — Dr. V. WACHTER in Nördlingen. — Dr. A. WIETOL in St. Petersburg.

Verlag von LEOPOLD VOSS in HAMBURG, Hohe Bleichen 84.

LXV. Jahrgang (IV. Folge. VI. Jahrgang) Band II.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände.

Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben. Preis des Bandes 80 Mark.

Inhalt: Apparate. Chas. E. Parker, Eine Sicherheitsvorrichtung für Reiter 1025. — Ernest Barillot, Ein neuer Destillationsapparat 1025. — A. Gawalowski, Einfaches Gerät für erleichtertes Einstellen schäumender Flüssigkeiten auf die Marke 1025; Aërodektorkölbchen 1026; Neuer Trockenschrank und Luftmantel für Zucker-, Säfte-, Milch- und landwirtschaftliche Produktenanalysen 1026. — Richard Kissling, Ein einfaches Viskosimeter 1027. — Lothar Meyer, Ein Trockenschränkchen aus Aluminium 1028. — Peters und Rost, Zwei neue Laboratoriumsapparate 1029.

Allgemeine und physikalische Chemie. Franz Streintz, Über die thermochemischen Vorgänge im Sekundärelemente 1030. — Raoul Pictet, Erstarrungspunkte verschiedener Gemische von Alkohol und Wasser 1030. — Joshua C. Gregory, Der naszierende Zustand 1031. — W. Louguinine, Anwendung des Trouton'schen Gesetzes auf die gesättigten Alkohole der fetten Reihe 1031. — C. Schall, Zur Raumisomerie der Carbodiphenyl- und ditolylimide 1031.

Anorganische Chemie. H. Traube, Krystallographische Mitteilungen 1032. — R. Metzner, Verbindungen von Fluorwasserstoff mit Wasser 1032. — H. Baubigny, Antimonzinnober ist kein Oxyulfid 1032. — Raoul Varet, Thermische Unters. der Merkurisulfate 1032.

Organische Chemie. J. Beckenkamp, Krystallographische Unters. einiger organischer Substanzen 1032. — H. Traube, Krystallographische Mitteilungen 1033. — R. Scharizer, Zur Kenntnis der Thalliumtartrate 1034. — A. Hantzsch u. H. Freese, Über den Schwefelgehalt etc. des Anilins und p-Amidophenols 1035. — Berthold Rassow, Über die stereoisomeren p-Phenylhexahydrobenzoesäuren 1035. — Richard Möhlau und P. Koch, Zur Kenntnis der Fluoresceinfarbstoffe 1036. — A. Hantzsch, Zur Bildung von Farbstoffen aus stereoisomeren Diazoverbindungen etc. 1037. — Adolf Bernhard, Über die Einführung von Acylen in den Benzoylessigäther 1038. — O. Hesse, Zur Kenntnis der in der echten Cotorinde enthaltenen kristallisierbaren Stoffe 1041. — A. Heffter, Über zwei Kakteenalkaloide 1042. — K. Bülow, Aschefreies Eiweiß 1042. — E. Schunck und L. Marchlewski, Zur Kenntnis der Karminsäure 1043.

Gärungschemie und Bakteriologie. Emil Fischer, Einfluss der Konfiguration auf die Wirkung der Enzyme 1044. — Richard Peters, Das Lab und die labähnlichen Fermente 1045. — Heinrich Schwiening, Der Einfluss einiger Eiweißkörper auf Glykogenlösungen 1046. — J. Effront, Einfluss der Antiseptika auf die Fermente 1046. —

Garcia, Beeinflussung der Fleischfäulnis durch Zuckerzusatz etc. 1048. — K. Yabe, Giftige Wirkung der Hydroxylderivate des Benzols auf Hefe etc. 1048.

Physiologische Chemie. J. Okumura, Die Mengen des Holzgummis in verschiedenen Holzarten 1048. — J. Ishii, Mannan, das Reservematerial in den Samen von *Diospyros Kaki* 1048. — C. Tsuji, Mannan, als menschlicher Nährstoff 1049. — Thomas B. Osborne, Die Proteinkörper der Bohne (*Phaseolus vulgaris*) 1049. — Oscar Loew, Die Bildung von Proteinsubstanzen in Pflanzenzellen 1049. — K. Yabe, Pflanzenkäse 1049. — G. Daikuhara, Reserveprotein in Pflanzen 1050. — J. Ishii, Vorkommen von Mucin in den Pflanzen 1050. — E. Belzung, Calciumoxalat in Pflanzen im gel. Zustande 1051. — L. Maquenne, Pflanzenatmung 1051. — E. Külz und J. Vogel, Die Kohlehydrate in der Leber 1051. — Immanuel Munk, Beiträge zur Stoffwechsel- u. Ernährungslehre 1051.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie. Gehe & Co., Natriumacetat als Konservierungsmittel 1052. — H. Thoms, Untersuchung von Konservbüchsen 1053. — Friedrich Hoffmann, Eine allgemein anwendbare Methode zur Konservierung von Nahrungsmitteln 1053. — Über Konservierung von Milch durch reines Sauerstoffgas 1053. — Auché, Bacilläre Rotfärbung von Sardinen 1053. — A. W. Pöhl, Über den Einfluß des Salzes auf die Produkte des Einsalzens 1053.

Pharmazeutische Chemie. H. Causse, Wismutnitrosalicylat 1053. — E. Utescher, Bittermandelwasser 1054. — Gehe & Co., Papayotin 1054. — H. Orlow, Zur Pharmakochemie von *Chelidonium majus* 1054. — Ad. Claus, Zur Kenntnis des Loretins 1054; Zur Kenntnis des Loretins und seiner Salze 1055.

Mineralogische und geologische Chemie. A. Osann, Krystallographische Unters. einiger neuer chilenischer Mineralien 1056. — F. Becke, Schalenblende von Mies in Böhmen 1056. — H. Baubigny, Über den Kermesit 1056. — L. Souheur, Greenockit, Wurtzit etc. 1057. — A. Arzruni u. E. Schütz, Krystallisierte Verb., gebildet beim Deacomp. prozess 1057. — K. Thaddeff, Optische Beobachtungen am Topas 1058. — L. Souheur, Kupferkies von der Grube Viktoria bei Burgholdinghausen 1058. — E. Haefele, Über Andalusit von Pitzthale in Tirol 1059. — L. J. Igelström, Mineralogische Notizen 1060. — F. Gonnard, Über die Altersbezüge zwischen dem Basalt und dem Phonolith des Suc d'Araules 1060.

Analytische Chemie. W. Schäfer, Über Darstellung von Lackmustinktur 1061. — K. Eriksson, Bürette für Titrierzwecke 1061. — H. Moreigne, Bestimmung des Gesamtschwefels im Harn 1061; Bestimmung des Gesamtstickstoffs im Harn 1062. — Ernest Barillot, Nachweisung von Arsen 1062. — Walter G. M. Millan, Zwei neue Apparate zur kolorimetrischen Kohlenstoffbestimmung 1063. — R. Zsigmondy, Über die Unters. u. das Verhalten von Cement 1063. — M. Glasenapp, Fehlerquelle bei der Bestimmung des Fuselöls 1065. — V. di Vetre, Erkennung und Bestimmung des Ricinusöls in verfälschtem Olivenöl 1065. — O. Braithwaite, Milchsucker 1065. — C. Killing, Eine einfache Methode zur Unters. von Butter auf fremde Fette 1065. — Frohwein, Neues Verfahren zur Bestimmung des Fettgehaltes der Milch 1067. — Jungers, Nachweis von Pferdefleisch 1067.

Technische Chemie. Wm. P. Mason, Beobachtungen über die Härtung des Mörtels 1067. — Arminius Bau, Der Sammelbegriff *Saccharomyces cerevisiae* 1067. — R. Schorpe, Die Zusammensetzung einiger Kunstfüßweine 1068. — Albert Munsche, Einfluß von verschiedenen Maischtemperaturen auf die Bildung von Isomaltose etc. 1069. — Moritz Lotter, Über Wasser- und Ölfarben für Kunstmalerei 1069. — G. Lunge und H. v. Kéler, Unters. zweier Rohbenzole aus Koksofengasen 1070. — A. Vivien, Studien über die Brennmaterialeiten etc. 1070. — B. Lach, Der gegenwärtige Stand der Ceresinindustrie 1071.

Litteratur 1072.

Namenregister.

- | | | | |
|-----------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| Araruni, A. 1057. | Daikuhara, G. 1050. | Hantzsch, A. 1035. | Longuinine, W. 1031. |
| Auché 1053. | Effront, J. 1046. | 1037. | Lange, G. 1070. |
| Barillot, E. 1025. | Eriksson, K. 1061. | Hesse, O. 1041. | Maquenne, L. 1051. |
| 1062. | Fischer, E. 1044. | Hoffmann, F. 1053. | Marchlewski, L. 1043. |
| Bau, A. 1067. | Freese, H. 1035. | Igelström, L. J. 1060. | Mason, W. P. 1067. |
| Baubigny, H. 1032. | Frohwein 1067. | Ishii, J. 1048. 1050. | Metzner, R. 1032. |
| 1056. | Garcia 1048. | Jungers 1067. | Meyer, L. 1028. |
| Becke, F. 1056. | Gawalowaki, A. 1025. | Kéler, H. v. 1070. | Millan, W. G. M. 1063. |
| Beckenkamp, J. 1032. | 1026. | Killing, C. 1065. | Möhlen, R. 1036. |
| Belzung, E. 1051. | Gehe & Co. 1052. 1054. | Killing, R. 1027. | Moreigne, H. 1061. |
| Bernhard, A. 1038. | Glasenapp, M. 1065. | Koch, P. 1036. | Munk, I. 1051. |
| Braithwaite, O. 1065. | Gonnard, F. 1060. | Külz, E. 1051. | Munsche, A. 1069. |
| Bülow, K. 1042. | Gregory, J. C. 1031. | Lach, B. 1071. | Okumura, J. 1048. |
| Causse, H. 1053. | Haefele, E. 1059. | Loew, O. 1049. | Orlow, H. 1054. |
| Claus, A. 1054. 1055. | Heffter, A. 1042. | Lotter, M. 1069. | Osann, A. 1056. |

Apparate.

Chas. E. Parker, Eine Sicherheitsvorrichtung für Reiter. (Figg. 70, 71 u. 72.) Ein Messingblech *b* von der Form, wie in Figur 70, wird mit einer dünnen Feder *a* verlötet und wie in Fig. 71 und 72 um den Stab *c* gebogen. Etwas über u. hinter dem Stab *c* befindet sich ein dünner Glasstab *m*. Der Reiter wird gewöhnlich durch den Haken *n* und *d* wie in einer Zange festgehalten. Dreht man *c*, so öffnet sich, kurz bevor der Reiter den Wagebalken berührt, die Zange, weil der Fortsatz *e* an *m* stößt. Hebt man den Reiter von dem Balken ab und dreht *c* etwas nach oben, so schließt sich die Zange wieder selbständig. (J. Amer. Chem. Soc. 16. 764—65. Nov.)

BODLÄNDER.

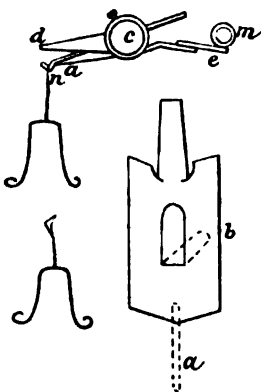


Fig. 70.

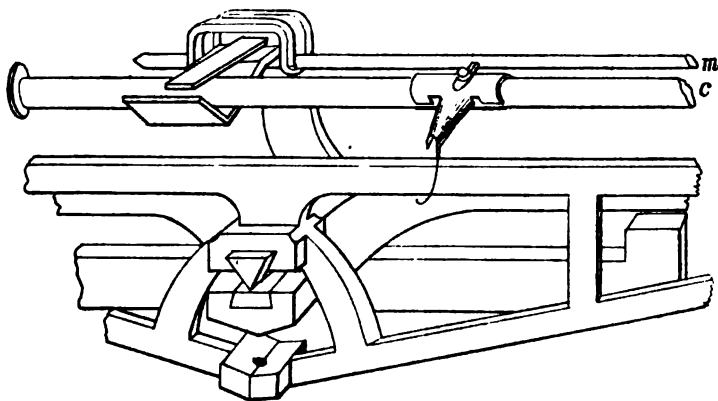


Fig. 71 und 72.

Ernest Barillot, Ein neuer Destillationsapparat. Vf. empfiehlt den in Fig. 73 abgebildeten Apparat, der eine Vervollkommenung des Apparates LE BEL-HENNINGER darstellt. Eine nähere Beschreibung des Apparates ist nicht beigelegt. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] 11. 929—31. 5/10.)

SACHSSE.

A. Gawalowski, Einfaches Gerät für erleichtertes Einstellen schäumender Flüssigkeiten auf die Marke. An Stelle des vom Vf. vor 20 Jahren beschriebenen Ätherdampfbläschens (Fig. 74) empfiehlt er jetzt die in Fig. 75 abgebildete Form. Das modifizierte Fläschchen trägt in dem Halsverschluß eine kleine Luftbrause *l*, durch die mittels Fingerdruckes auf den kleinen Kautschukballon *b* Luft in *A*₁ eingetrieben und derart die Ausströmung des Ätherdampfes aus *a*₁ befördert wird. Bei aufgehobenem Drucke auf *b* dringt Luft durch *c* in den Ballon, so daß der Äther nicht aus *A*₁ durch *l* nach *c* gelangen kann, wodurch der Apparat immer gebrauchsfertig bleibt. — Bezugsquelle: FRANZ HUGERSHOFF, Leipzig. (Österr.-ung. Z. Zucker-Ind. und Landw. 23. 755—56. Brünn.)

HEFELMANN.

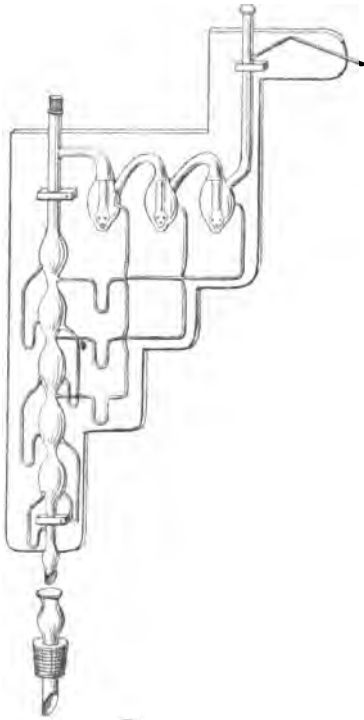


Fig. 73.

A. Gawalowski, Aërodekterkölbchen. Die Apparate Vfa. (Fig. 76) gestatten Abmessungen von 100, eventuell 250 ccm und mehr Sättigungsgas, Rauchgas etc., ohne daß 1. die Ablesungsgenauigkeit leidet. 2. die anfassende Hand und die hierdurch mitgeteilte Wärme das Volum ändert und ermöglicht 3. mehrere derartige Kölbchen, behufs späterer Kontrolle in Gebrauch zu nehmen. Der Apparat besteht aus dem Hauptgasraum *a*, dem Mefarraum *b* und dem Knopf *c*. Die Mündung der Mefarröhre *b* schneidet scharf bei Marke 0 ab, so daß das Kölbchen bis zum Rand genau 100 ccm faßt. Die Handhabung ist dieselbe wie bei der STAMMER'schen Röhre, nur daß man bei Ablesung des innen und außen ausgeglichenen Niveaus *B* den Knopf *A* faßt. Gestell *C* ermöglicht, mehrere Aërodekterkölbchen in Gebrauch zu belassen. — Für Mineralwasserfabriken empfiehlt Verfasser die Form *D*. Der Niveausausgleich geschieht: nach Ansicht *E*. Röhre *b*, bezw. *b*₁, wird auch so eng hergestellt, daß man halbe $\frac{1}{10}$ ccm ablesen kann. Durch Färbung der Fl. mit Methylenblau wird ein Ablesen auch auf weite Entfernungen möglich. — Bezugsquelle: FRANZ HUGERSHOFF, Leipzig Österr.-ung. Z. Zucker-Ind. und Landw. 23. 754. Brünn.) HEFELMANN.

A. Gawalowski, Neuer Trockenschrank und Luftmantel für Zucker-, Säfe-, Milch- und landwirtschaftliche Produktenanalysen. Derselbe bezweckt 1. möglichst gleichmäßige Erhitzung, resp. Trocknung der Analysenobjekte in einem selbstregulierenden Luftstrome, 2. rasches Verdampfen der halbflüssigen u. flüssigen Trocken-

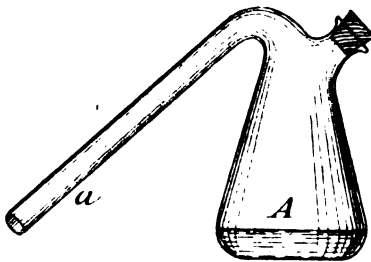


Fig. 74.



Fig. 75.

objekte (Sirup, Milch), und endlich 3. schnelle Abfuhr des Wasserdampfes. Der eigentliche Trockenraum, in welchem das, die Probeschälchen etc. tragende Gestell hängt, kommuniziert oben durch Öffnungen *o* mit dem Innenluftmantel und dieser

unten mit dem Außenluftmantel, welch' letzterer zweckmäßig noch mit einem schlecht leitenden Überzug von Asbestpappe umgeben wird. Die Luft, event. vorher durch Chlorcalcium oder Bimsstein etc. streichend, nimmt den Weg RHM in den Außenmantel, wird hier vorgewärmt, tritt von hier von unten nach oben in den Innenmantel und durch $oooo$ erst in den eigentlichen Trockenraum, denselben, solange sie wasserdampfhaltig ist, bei h verlassend, nachher durch r nach oben bei a , entweichend. Die Dreiwegehähne H und h vermitteln bei Stellung a, a_2 diese Luftströmung $a_1 a_2$. Nach beendigter Trocknung ermöglichen die Hahnstellungen $b_1 b_2$ ein rasches Abkühlen des Apparates, jedoch kann die Trocknung auch mittels umgekehrtem Luftstrom erfolgen, event. unter gleichzeitiger künstlicher Luftabkühlung bei a_1 , so daß der Luftweg in diesem Falle von $b_1 b_2$ nach b_2 führt, jedoch ist erstere Anordnung empfehlenswerter.

Das Trockengestell D setzt man behufs Erkaltenlassen in einen hohen, oben mit Gummiring gedichteten, geräumigen Glaszylinder, welcher am Boden mit Kalk, Chlorcalcium oder Schwefelsäure beschickt ist. Dieser Trockenschrank, dessen Anfertigung HANFLAND in Berlin übernommen hat, funktioniert äußerst exakt u. hat insbesondere auch noch außer den eingangs hervorgehobenen Vorteilen die angenehme Eigenschaft, daß eine momentane rapide Steigerung der Temperatur über die fixierten Grade, allenfalls infolge plötzlicher Verstärkung der Heizquelle, fast gänzlich ausgeschlossen ist. (Österr.-ung. Z. Zucker-Ind. u. Landw. 23. 752. Brünn.) HEFELMANN.

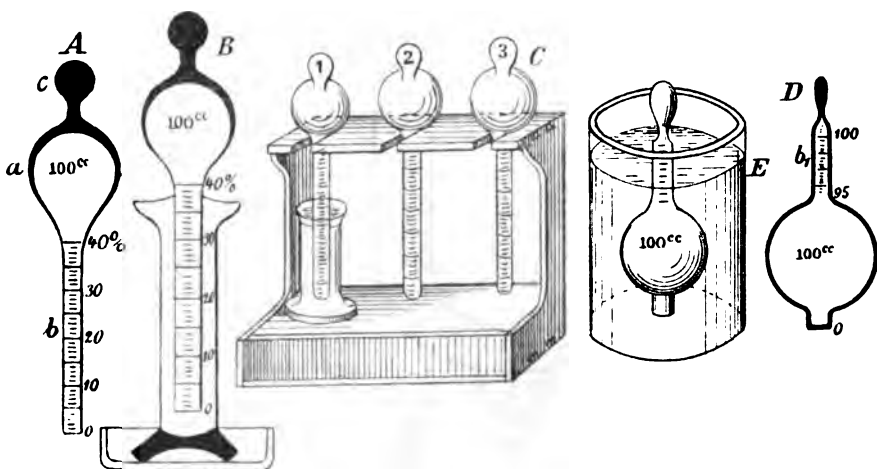


Fig. 76.

Richard Kissling, *Ein einfaches Viskosimeter*. WENDRINER's „einfaches Viskosimeter“ (S. 723) hält Vf. weder für neu, noch für empfehlenswert, da die Ausflussspitze sich außerhalb des Wassermantels befindet, auch die Reinigung des App. weit schwieriger ist, als bei ENGLER's Viskosimeter. Letzteren benutzt Vf. ausschließlich. Für flüssige Maschinenöle beobachtet Vf. bei 25°. Das Öl wird im Apparat durch W. von 30–35° auf 25° erwärmt, darauf das W. aus dem äußeren Behälter schnell abgehebert und durch solches von 25° ersetzt. Öl und W. zeigen dann die gleiche Temperatur. — Cylinderöle werden zunächst im Wasserbade auf 75° erwärmt, dann in den Apparat gebracht u. W. von 70° dann eingegossen, wenn das Öl 70° zeigt. Man entfernt dann sofort den Ventilstift und ermittelt außer der

Ablaufzeit auch die Wärme, welche das Wasserbad bei Beendigung des Versuches besitzt, um den Einfluß der Luftwärme zu fixieren. (Z. angew. Ch. 1894. 642. Bremen.)

HEFELMANN.

Lothar Meyer, Ein Trockenschränken aus Aluminium. Das Aluminium hat sich zur Herstellung von Luftbädern außerordentlich gut bewährt. Namentlich

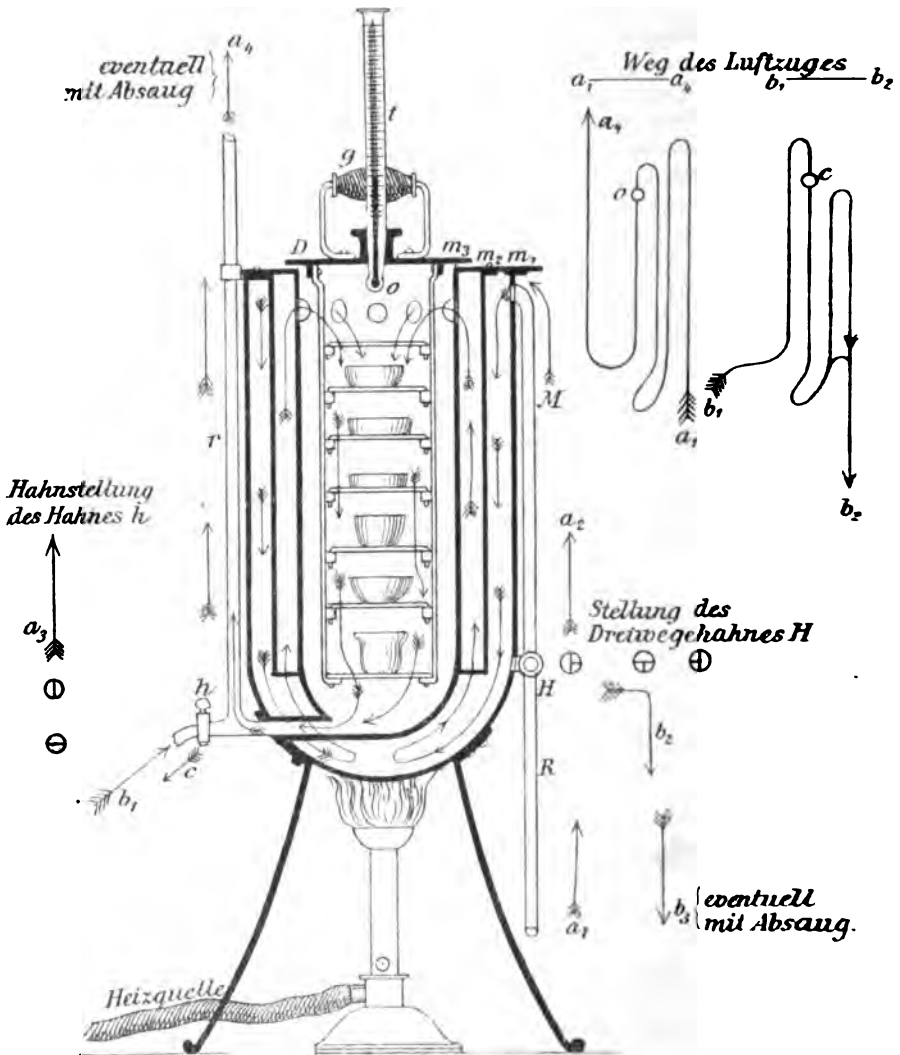


Fig. 77.

zeichnet es sich vor dem Kupfer dadurch aus, daß die stets vorhandene oberflächliche Oxydschicht sehr dünn bleibt und nie abblättert. Da die vom Vf. früher beschriebenen u. von oben zugänglichen Trockenkästen für manche Zwecke unbequem sind, so hat derselbe jetzt ein würfelförmiges Trockenschränken mit seitlicher Thür

(s. Fig. 78) herstellen lassen. Die Verbrennungsgase durchziehen in der früher angegebenen Weise (Ber. 1883. 1087; 1889. 879) die dreifachen, aus Aluminiumblech gefertigten Wände, sowie den Boden, die Decke und auch die ebenfalls aus drei Blechlagen gefertigte Thür. Die Temperatur im Inneren ist außerordentlich gleichmäßig. Mit zwei Paar verstellbaren Brennröhren, deren eines je 6, das andere je 22 Flämmchen giebt, und welche sich leicht gegeneinander auswechseln lassen, kann man Temperaturen zwischen etwa 70° und 330° erzeugen u. beliebig lange konstant erhalten. Der Gasdruck muß durch einen Regulator ausgeglichen werden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 2769—70. 29/10. [11/10.] Tübingen.) MEYER.

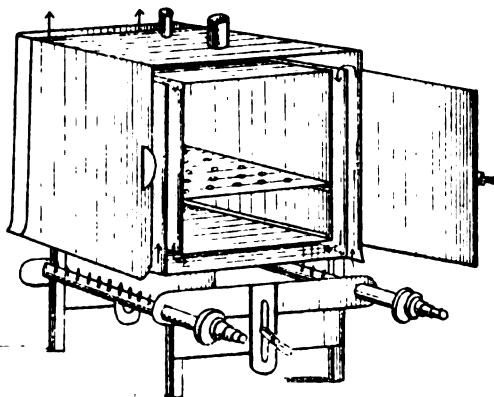


Fig. 78.



Fig. 79.

Peters und Rost, Zwei neue Laboratoriumsapparate. 1. Schüttelvorrichtung. Der Apparat der Vff. gestattet ein möglichst gutes Durcheinandermischen, ohne eine zu große Kraft zu beanspruchen. Den Schüttelgefäßen ist gleichzeitig eine seitliche und eine rotierende Bewegung erteilt, und dieselben sind zwischen Gummipolstern, die sich an verstellbaren Armen befinden, eingespannt. Durch Anordnung der beiden rechtwinkelig zu einander stehenden Gefäße an den Wellenenden ist bei der Rotation derselben der tote Punkt vermieden. — Im Lager des Gerüsts *b* (Fig. 79) ist die Niete der mit Abstufungen versehenen Schnurscheibe *a* drehbar befestigt. Durch die ganze Scheibe geht eine Niete *e*, in der die Keilfeder *d* der Welle *c* greift, so daß letztere in der Scheibe *a* verschiebbar ist. Trifft bei der Drehung eine der schiefen Ebenen *i*, die an der Scheibe *a* angesetzt sind, gegen den Hebel *h*, der am Gerüst drehbar befestigt ist, so wird dieser seitwärts gedrückt, zwei an seiner Gabel befestigte Gleitrollen greifen in eine Niete des Stellringes *f* ein, u. die Welle *c* wird mit Überwindung der Druckfeder *g* ebenfalls nach der Seite verschoben. Sobald *a* weiter gedreht wird, gleitet Hebel *h* an dem kurzen Abfall der schiefen Ebene *i* ab und wird durch Stellring und Feder in die punktierte Lage getrieben. Dann wirkt eine zweite schiefe Ebene auf ihn ein, der eben beschriebene Vorgang wiederholt sich etc. Am Ende der Welle sitzen Arme *k*; an diesen sind Arme *l* verschiebbar befestigt und in beliebigem Abstände von einander durch Schrauben *m* festzustellen. Die Arme *l* tragen verschiebbare, mit Gummipolstern *n* versehene Teller *o*, die durch Schrauben *p* festgehalten werden. Beim Anziehen von *p* des eines Tellers wird das Gummipolster desselben fest gegen Flasche *q* gedrückt, in der sich die Substanz befindet. Statt einer größeren Flasche können an jedem Ende der Welle auch mehrere

kleinere auf ähnliche Art angebracht werden. Der Apparat kann gleichzeitig auch als *Rührvorrichtung* dienen, indem man die Schnurscheibe *a* durch eine Schnur mit dem Rührer verbindet. — 2. *Laboratoriumsturbine* (Fig. 80). Bei den bisher üblichen

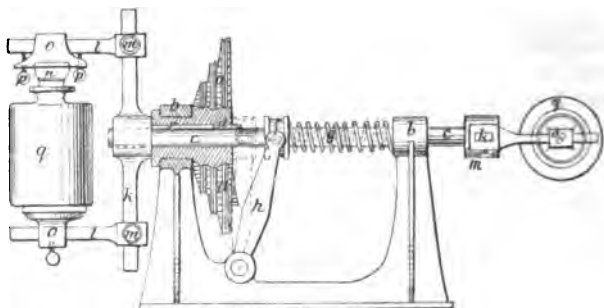


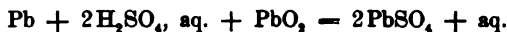
Fig. 80.

Turbinen findet im Gehäuse eine störende Stauung des W. statt, auch ist der Wasserverbrauch unverhältnismäßig groß. Der neue Apparat verbindet leichte Drehbarkeit des Triebades mit erhöhter Kraft und wenig Wasserverbrauch. Das Triebad zeigt kleine Löffelchen, gegen die das einströmende W. anprallt und, ohne sich zu stauen und das Triebad zu bremsen, abfließt. Die Regulierung des Zuflusses geschieht durch auswechselbare Düsen mit verschiedenen weiten Bohrungen. Beim Auswechseln der Düsen bleibt der Schlauch an dem Schlauchstück mit der Verschlussmutter befestigt; letztere wird nur abgeschraubt und dann die Düse herausgezogen. Die Turbine kann horizontal oder vertikal benutzt werden. — Bezugsquelle: Dr. PETERS und ROST, Charlottenburg. (Chem.-Ztg. 18. 1661.)

HEFELMANN.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Franz Streintz, *Über die thermochemischen Vorgänge im Sekundärelemente*. Die bei der Stromerzeugung erfolgende Umsetzung:



ist mit einer Entwicklung von $(a + 287)\text{K}$ verbunden, wenn *a* die bei der Rk. $\text{PbO} + \text{H}_2 = \text{Pb} + \text{H}_2\text{O}$ entwickelte Wärme bedeutet. Um diese Wärmemenge zu messen, wurde Bleisuperoxyd durch Salzsäure und schweflige Säure in Bleiaulfat übergeführt. Die Salzsäure dient hier nur dazu, die Einw. von schwefliger Säure auf das Superoxyd vollständig zu machen. Es ergab sich der Wärmewert der Rk.:



zu 767 K. Hieraus folgt für den Wert von *a* die Zahl 583 K und daraus für die thermochemische Energie des Sekundärelementes die Zahl + 870 K. Hieraus lässt sich als elektromotorische Kraft des Elements 1,885 Volt berechnen, während eine direkte Bestimmung die elektromotorische Kraft 1,900 Volt. ergeben hatte. (WIEDEMANN'S Ann. [2]. 53. 698—706. Graz.)

BODLÄNDER.

Raoul Pictet, *Erstarrungspunkte verschiedener Gemische von Alkohol u. Wasser*. Vf. hat seine Resultate graphisch durch eine Kurve dargestellt, deren nähere Betrachtung folgendes ergibt: Von reinem W. an bis zu Gemischen mit 6,8% A. ist

die Kurve nahezu eine Gerade. Man kann daraus schließen, daß der A. bei großen Verdünnungen kein bestimmtes Hydrat bildet, sondern in wahrer wss. Lsg. sich befindet. Von 6,8—14,4% ist die Erniedrigung des Erstarrungspunktes nicht mehr dem Konzentrationsgrade proportional, während zwischen 16,4—30,0% A. die Kurve die Gestalt einer Geraden annimmt, die nicht mehr durch den Anfangspunkt geht. Man kann bei diesem Konzentrationsgrad die Fl. als die Lsg. eines Alkoholhydrats in W. ansehen. Von 30,0—39,0% zeigen sich Unregelmäßigkeiten, und man kann annehmen, daß von 39—65% neuerdings sich ein bestimmtes Hydrat in W. auflöst. Von 65—80% macht die Kurve einen deutlichen Haken, dessen chemische Bedeutung sich nicht feststellen läßt. Vf. hat beobachtet, daß, wenn man ohne Erschütterung eine Lsg., die reicher ist, als die der Formel Alkohol + 7H₂O entsprechende, kristallisieren läßt, sich immer schöne hexagonale Krystalle von überraschender Regelmäßigkeit bilden. (C. r. 119. 678—82. [22/10.*].) SACHSSE.

Joshua C. Gregory, *Der nascierende Zustand*. Der Vf. glaubt, entgegen der Ansicht von ANDREWS (S. 829), daß man auf die Annahme einer besonderen Verbindungsfähigkeit der Elemente im status nascens nicht verzichten könne, um gewisse Erscheinungen, wie die Oxydationswirkung und Entstehung des Ozons, die bleichende Wirkung des Chlors u. a. zu erklären. (Chem. News 70. 188—89. 19/10.) BODLÄNDER.

W. Longuinine, *Anwendung des Trouton'schen Gesetzes auf die gesättigten Alkohole der fetten Reihe*. Nach TROUTON hat das Prod. aus Molekulargewicht mit der latenten Verdampfungswärme, geteilt durch den auf den absoluten Nullpunkt bezogenen Temperaturgrad einen konstanten Wert, $\frac{Mr}{T + t} = \text{konst.}$ Vf. hat für die folgenden Substanzen, für die er die latenten Verdampfungswärmen bestimmt hat, den Wert berechnet.

	<i>M</i>	<i>t</i>	<i>r</i>	$\frac{Mr}{T + t}$
1. C ₂ H ₅ O	46	78,3	201,42	26,37
2. CH ₃ , CH ₃ , CH ₃ , OH	60	96,96	164,07	26,61
3. (CH ₃) ₂ , CHOH	60	82,19	159,72	26,98
4. CH ₃ , CH ₃ , CH ₃ , CH ₃ , OH	74	116,48	138,18	26,25
5. (C ₂ H ₅) ₂ , CH ₃ , OH	74	107,67	136,16	26,47
6. Gärungsamylalkohol	88	130,06	118,15	25,79
7. (CH ₃) ₂ , C ₂ H ₅ , } COH	88	102,08	110,37	25,90

Diese Zahlen bestätigen also das TROUTON'sche Gesetz. Bemerkenswert ist, daß man für W. eine Zahl erhält (25,86), die den Zahlen für gesättigte fette Alkohole sehr nahe liegt. Der Wert von $\frac{Mr}{T + t}$ scheint sonst von einer Gruppe organischer Substanzen zur anderen zu schwanken. Vf. wird die Arbeit übrigens fortsetzen. (C. r. 119. 645—47. [15/10.*].) SACHSSE.

C. Schall, *Zur Raumisomerie der Carbodiphenyl- und ditolylimide*. Während α-Carbodiphenylimid durch Eg. bei 0° in Carbanilid verwandelt wird, bleiben β- und γ-Carbodiphenylimid durch sd. Eg., obwohl sie in demselben das einfachste normale Molekulargewicht zeigen, unverändert. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 2696—2700. 29/10. [3/8.] Zürich Univ.-Lab.) FROMM.

Anorganische Chemie.

H. Traube, *Krystallographische Mitteilungen. Mit 5 Figuren.* 1. *Bromsaures Kalium*, KBrO_3 . Das Salz ist schwer in guten Krystallen erhältlich, u. namentlich aus der reinen Lsg. bilden sich nur Krystallkelette, während aus der salpetersauren Lsg. bessere, die besten Krystalle aber bei Zusatz von Bromkalium erhalten wurden. Es sind ziemlich spitze Rhomboëder, an denen (0112) und (1120) beobachtet wurden. Hemimorphie konnte nicht direkt, wohl aber durch die starke, schon bei einer Erhitzung bis zu 60° eintretende Pyroelektrizität, sowie durch den Charakter der Ätzfiguren nachgewiesen werden. — Über die übrigen untersuchten Körper vgl. „Organ. Chemie“. (Z. Krystall. 23. 576–83. 6/11. [Juli.] Berlin.) NIES.

R. Metzner, *Verbindungen von Fluorwasserstoff mit Wasser.* Wasserfreier Fluorwasserstoff erstarrt noch nicht bei -70° , auch eine Säure, die 70% HF und 30% W. enthält, widersteht noch der Einw. von -70° . Kommt man aber durch weiteren Zusatz von W. bis zu der Säure des Handels (43,4% HF), so entstehen bei -45° harte, durchsichtige Massen, die nach und nach die ganze Fl. erfüllen. In einer Säure von 55% entsteht bei -45° am Boden des Tiegels eine durchsichtige, krystallinische M., während an der Oberfläche der Fl. krystallinische Schüppchen schwimmen, die aus kleinen Krystallen bestehen, die ganze Fl. wird aber nicht mehr fest. Man kann diese Krystalle aus der Fl. herausnehmen und zwischen Plättchen von Platinschwamm trocknen, die vorher auf -50° abgekühlt sind. Ihre Zus. entspricht der Formel $\text{HF} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Die Krystalle schmelzen bei -35° . Man nimmt gewöhnlich die Existenz eines Hydrates, $\text{HF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, an. Vf. konnte dasselbe nicht erhalten und glaubt, daß nur ein einziges Hydrat, $\text{HF} \cdot \text{H}_2\text{O}$, besteht. (C. r. 119. 682–84. [22/10.*]) SACHSE.

H. Baubigny, *Antimonzinnober ist kein Oxyulfid.* Der aus Brechweinstein und Natriumhyposulfit dargestellte Antimonzinnober ist kein Oxyulfid, sondern das gewöhnliche Sulfid Sb_2S_3 . Wenn der Antimonzinnober eine besondere Farbe hat, so beruht dies auf den Verhältnissen seiner Darst. Sollte der Zinnober aus Trichlorid Sauerstoff enthalten, so wäre es nur durch Verunreinigung mit Oxychlorid. (C. r. 119. 687–90. [22/10.*]) SACHSE.

Raoul Varet, *Thermische Untersuchung der Merkurisulfate.* Bei der Einw. von W. auf Merkurisulfat tritt unter allen möglichen Rkk. diejenige ein, die am meisten Wärme entwickelt. Daraus erklärt sich, warum das Salz durch W. in freie Säure und basisches Salz zersetzt wird, eine exothermische Rk., während sie endothermisch mit Alkalisalzen oder Metallsalzen sein würde, die W. nicht zersetzt. Während die Schwefelsäure aus Cyankalium den Cyanwasserstoff mit einer Wärmeentwicklung von +25,4 Cal. austreibt, so treibt umgekehrt selbst sehr verd. Cyanwasserstoff Schwefelsäure aus Merkurisalzen vollständig aus mit Entw. von 23,5 Cal. Die Schwefelsäure wird aus dem Merkurisulfat auch durch Chlorwasserstoff vollständig ausgetrieben. (C. r. 119. 684–87. [22/10.*]) SACHSE.

Organische Chemie.

J. Beckenkamp, *Krystallographische Untersuchung einiger organischer Substanzen. II. Reihe. Mit 4 Figg.* (Vgl. 93. II. 1001.) 1. *Phenylakridin*, $\text{C}_6\text{H}_4\text{CN} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4$. Die monoklinen Krystalle mit den Konstanten $a : b : c = 0,9915 : 1 : 1,0257$; $a c = 27^\circ 33'$ sind hellgelb gefärbt und durch (110) prismatisch, wenn man sie aus alkohol. Lsg. darstellt, dagegen nach (010) tafelförmig u. farblos, wenn man

sie durch Sublimation erhält. Die Identität der Formen läßt sich aber durch die Messungen beweisen; zudem liefern die sublimierten farblosen Krystalle bei der Umkrystallisierung in A. die hellgelben. Das aus Chlf. krystallisierte Phenylakridin bildet ebenfalls hellgelbe Krystalle, die aber Krystallchloroform enthalten.

2. *Salpetersaures Jodosobenzol*, $C_6H_5 \cdot J(O_2N)_2$. Die dicken, gelben Krystalle sind monoklin mit $a : b : c = 2,3124 : 1 : 1,2784$; $a c = 51^\circ 45'$ u. nach (001) tafelförmig. Da +P nur einmal als schwache Abstumpfung beobachtet wurde, ist die Bestimmung der c-Axe weniger zuverlässig, als die der übrigen.

3. *Guajakol*, $C_8H_7(OH)(OCH_3)$. Die zuerst farblosen, am Sonnenlicht sich rasch rosa färbenden Krystalle schm. sehr leicht (27°), so daß die Unters. mit Schwierigkeiten verbunden ist; sie sind hexagonal mit $a : c = 1 : 0,9933$, und zwar trapezoidisch-tetartoedrisch, da das Prisma zweiter Ordnung oft nur als linkes trigonales entwickelt ist und sich bei gleichzeitigem Auftreten des rechten von diesem durch glänzendere u. breitere Flächen unterscheidet. Ebenso ist von der Pyramide zweiter Ordnung nur die linke trigonale Form beobachtet worden.

4. *Diacetyldiamidodibrombenzol*, $C_6H_2(NHCOCH_3)_4 \cdot 2Br^{2,6}$, krystallisiert in dünnen, farblosen Blättchen, die dem rhombischen System angehören, u. deren Messung zu $a : b : c = 0,6793 : 1 : 1,4451$ führt.

5. *Acetylparanitrophenol*, $C_6H_4 \cdot OCOCH_3 \cdot NO_2$, bildet ebenfalls farblose, durch (001) tafelförmige, rhombische Krystalle mit $a : b : c = 0,9204 : 1 : 0,8826$.

6. *Acetylorthodibromparanitroanilin*, $C_6H_3 \cdot NHCOCH_3 \cdot NO_2 \cdot 2Br^{2,6}$, bildet tafelförmige, teils gleichseitige, teils nach der b-Axe verlängerte monokline Krystalle mit $a : b : c = 0,8161 : 1 : 0,9566$; $a c = 71^\circ 0'$.

7. *m-Nitrometaacryloxozosmid*, $C_6H_4 \cdot N_2 \cdot NO_2 \cdot (CH_3)_2$. Da die durch Vorwalten der Basis gebildeten Blättchen außerdem nur von (100) und (110) begrenzt sind, so liefs sich die c-Axe der monoklinen Krystalle nicht bestimmen; $a : b = 1,2453 : 1$; $a c = 78^\circ 51'$. (Z. Krystall. 23. 572—76. 6/11. Mühlhausen i. Els.) NISS.

H. Traube, *Krystallographische Mitteilungen*. Mit 5. Figg. 1. *Bromsaures Kalium* (vgl. unter „Anorgan. Chem.“).

2. *Succiniodimid*, $C_4H_4NO_2J$. Die millimetergroßen Krystalle wurden erhalten, indem man Succinimid Silber bis zur Entfärbung einer Lag. von Jod in Aceton beifügte. Aus der Fl. setzten sich dann zuerst große Krystalle von Succinimid und dann die gewünschten ab. GROTH's Angaben eines quadratischen Systems wurden bestätigt und die beobachteten Formen (111), (221) und (110) auf das Axensystem $a : c = 1 : 0,8733$ bezogen. Die prismatisch verlängerten Krystalle werden fast ausnahmslos an dem einen Ende von (111) und höchstens ganz schmalen Flächen von (221) begrenzt, während am anderen Ende (221) allein entwickelt ist. Dem entsprechen sowohl das pyroelektrische Verhalten, das sich schon bei einer Temperatur von 70° beobachten läßt, wie auch die Ätzfiguren. Zwillingsbildungen vollziehen sich so, daß die Individuen stets mit den antiligen Polen verwachsen sind.

3. *Bromshikimilakton*, $C_8H_7BrO_4$. Der Vf. wiederholte die schon von J. F. EYKMAN (1891) ausgeführte Unters. dieses Körpers an Krystallen, die durch Umkrystallisieren etwas andere Formen zeigten. Sie sind ausgesprochen hemimorph-hemiëdrisch im hexagonalen System: das eine Ende wird von (1011), das andere Ende von (2021) begrenzt, so zwar, daß oft beide Pyramiden in einer mittleren Zone der Krystalle alternierend kombiniert sind, und die reinen Formen erst die Spitzen der Krystalle bilden. Die Messungen führen zu $a : c = 1 : 2,23147$, während EYKMAN 1 : 2,4595 gefunden hatte. Kurze Erwärmung auf 60 — 80° macht die Krystalle pyroelektrisch, zu welcher Rk. auch die Ätzfiguren stimmen. Zirkularpolarisation konnte Vf. ebenso wenig, wie früher EYKMAN nachweisen.

4. Über die Drehung der Polarisationssebene des Lichtes im Maticocampher und im Laurineencampher. In der früheren Arbeit (93. II. 790) war die Drehung des krystallisierten Maticocampfers für 1 mm Plattendicke mit $2,4^\circ$ angegeben. Das ist irrtümlich und soll vielmehr $2^\circ 4' = 2,7^\circ$ heißen, wonach also diese Drehung nur siebenmal so stark ist, wie im geschmolzenen Zustande. Ferner macht Vf. auf eine vergessene Litteraturnotiz im Tageblatt der Breslauer Naturforscherversammlung (1874) aufmerksam, in der v. SCHERR-TOSS die Drehung der Polarisationssebene für den Laurineencampher im krystallisierten Zustande nachwies. Er fand für 1 mm Plattendicke: für weißes Licht $+0,875^\circ$, für Linie B $+0,455^\circ$, Linie D $+0,65^\circ$, Übergangsfarbe $+0,73^\circ$ u. Linie G $+1,818^\circ$. Da nun GERNEZ schon 1864 die Existenz einer Drehung für geschmolzenen Laurineencampher nachgewiesen hatte (er fand für 100 mm Säulenlänge bei 204° unter Anwendung von DRUMMOND'schem Kalklicht $70,38^\circ$), so ist auch dieser Körper den beiden (Maticocampher und Strychninsulfat) beizufügen, die Vfa. frühere Arbeit als die einzige bezeichnet hatte, für welche die Drehung der Polarisationssebene in beiden Aggregatzuständen (fest und flüssig) nachgewiesen ist. (Z. Krystall. 23. 577—83. 6/11. [Juli.] Berlin. Min.-petrogr. Inst. d. Univ.) NIES.

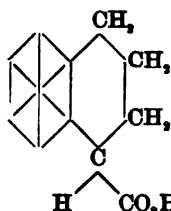
R. Scharizer, Beitrag zur Kenntnis der Thalliumtartrate. Mit 4 Figg. Hinsichtlich des weinsäuren Thalliums finden sich in der Litteratur widersprechende Angaben: einmal wird es als wasserfrei (KUHLMANN 1863), sonst als $\frac{1}{2}$, Mol. W. haltend (LANG 1868) beschrieben, letzteres auch von DES CLOIZEAUX krystallographisch bestimmt. Wie nun die Unters. der von C. GLÜCKSMANN dargestellten Präparate beweist, existieren beide Salze und bilden sich, wenn zu einer Lsg. von Rechtsweinsäure die erforderliche äquivalente Menge Thalliumcarbonat hinzugefügt wird. Erhitzt man die Fl., bis sich eine Krystallhaut bildet, und läßt dann langsam abkühlen, so erhält man schöne, stark glänzende Krystalle, die sich beim Erhitzen bis 120° nicht trüben und keinen Gewichtsverlust erleiden. Daß es sich um das wasserfreie Salz handelt, bewies die Analyse: es wurden 73,21% metallisches Thallium gefunden, während die Theorie 73,35% verlangt. Der Gang der Unters. war der, daß aus der ammoniakalisch gemachten Thalliumsalslg. das Thalliosulfid durch Schwefelwasserstoff gefällt, dann in verd. Salzsäure aufgelöst, abgedampft u. schwach geglüht wurde. Läßt man die Mischung von Rechtsweinsäure u. Thalliumcarbonat bei Zimmertemperatur über Schwefelsäure verdunsten, so erhält man das Salz mit $\frac{1}{2}$, Mol. W., dessen Analyse 72,12% Thallium und 1,60% W. ergab, während die Formel $\text{Th}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 + \frac{1}{2}$, aq. 71,96% Thallium und 1,59% W. verlangt. Die krystallographische Unters. lieferte SCHARIZER.

1. Das wasserfreie Salz krystallisiert monoklin; die Krystalle sind säulenförmig nach der b-Axe und, wenn eine seitliche Aufwachsung die Beobachtung gestattet, wie die Weinsäure nach der b-Axe hemimorph, indem das eine Ende durch (110), das andere durch (121) und ($\bar{1}21$) begrenzt wird. Als krystallographische Konstanten wurden berechnet: $a:b:c = 1,2080:1:0,6686$; $ac = 91^\circ 51' 51''$. D. 2° , in Petroleum bestimmt, $4,7337$.

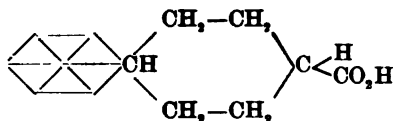
2. Das wasserhaltige Salz bildet kleine Krystalle, die in genügender Übereinstimmung mit den von RAMMELSBERG aus DES CLOIZEAUX' Messungen berechneten Konstanten $a:b:c = 1,90605:1:0,74216$; $ac = 90^\circ 58'$ ergaben. Um übrigens den Bezug zu dem wasserfreien Salz zu ermöglichen, wählt SCHARIZER eine andere Aufstellung, als RAMMELSBERG, indem er dessen (111) zu (121) macht, wodurch $a:b:c = 0,9530:1:0,3711$; $ac = 90^\circ 50'$ wird. Die Frage, ob die Krystalle auch dieses Salzes nach der b-Axe hemimorph seien, ließe sich nicht entscheiden, da sämtliche mit dem einen Ende derselben aufgewachsen waren. D. 2° , in Petroleum bestimmt, $4,5991$. (Z. Krystall. 23. 565—71. 6/11. [19/7.] Czernowitz.) NIES.

A. Hantzsch u. H. Freese, Über den Schwefelgehalt und die Chlorkalkreaktion des Anilins und p-Amidophenols. Die Angabe der Vff. (S. 780), die Ursache der bekannten Chlorkalkreaktion des Anilins und des Amidophenols sei in einer schwefelhaltigen Beimengung (Amidothiophen) zu suchen, beruht, wie sich herausgestellt hat, auf einem Irrtum, da reines, schwefelfreies Anilin verschiedener Provenienz die Farb-reaktion zeigt. Dagegen ist die bekannte Bräunung des Anilins auf seinen Schwefelgehalt zurückzuführen. Die Reinigung des Anilins mit Aceton soll folgendermaßen ausgeführt werden: 100 g werden mit 10% Aceton ca. 10 Stdn. am Rückfluskkühler erhitzt; das Anilin wird dann in W. verteilt mit HCl bis zur sauren Rk. auf Kongo angesäuert, wobei die Lsg. stets schwach getrübt erscheint. Darauf wird mit Ä. ausgeschüttelt, bis derselbe farblos bleibt. Der rotbraun gefärbte ätherische Auszug hinterläßt nach dem Eindunsten eine dunkel gefärbte, ölige Fl. von stechendem Geruch, die den Schwefel des Anilins, vermutlich als ein Kondensationsprod. von Thiophenen u. Aceton, enthält. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 2966—68. 12/11. [26/10.]) MEYER.

Berthold Rassow, Über die stereoisomeren p-Phenylhexahydrobenzoesäuren. Zur Einleitung der Arbeit des Verf. bemerkt A. v. BAEYER folgendes. Die Beantwortung der Frage, ob die sechs Valenzen, welche im Benzol die Wasserstoffatome mit dem Kohlenstoffskelett verbinden, ihrer Richtung nach vollständig symmetrisch angeordnet sind oder nicht, ist möglich, wenn man bei den alicyclischen Monosubstitutionsprodd. des Tetrahydronaphtalins den Nachweis führt, daß sie in der cis- u. trans-Form vorkommen, oder daß sie keiner geometrischen Isomerie fähig sind. Letzteres wird bei vollständig symmetrischer Richtung der Benzolvalenzen der Fall sein. Nach SCHODER und BESENFELDER (A. v. BAEYER, 92. I. 28) treten nun die Tetrahydro- α - und β -Naphthoesäuren nicht in zwei geometrisch-isomeren Formen auf. Dagegen zeigt nach RASSOW die Hexahydrodiphenyl-p-carbonsäure, welche als eine phenylierte Hexahydrobenzoesäure in der cis- und trans-Form auftreten muß, die erwarteten Isomerieverhältnisse, so daß die symmetrische Anordnung der sechs Benzolvalenzen wahrscheinlich ist.



Tetrahydro- α -naphthoesäure.

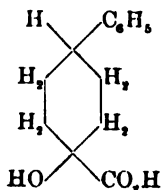


Phenylhexahydrobenzoesäure.

Vf. stellte zunächst die p-Diphenylcarbonsäure, (p-Phenylbenzoesäure) (F. 218°), nach verschiedenen Methoden dar und blieb zuletzt bei jener mittels p-Cyandiphenyl aus p-diphenylsulfosäurem Kalium durch Destillation mit Ferrocyankalium. Die Verseifung des Nitrils (F. 85°) geschieht bei größeren Mengen am besten mittels alkoh. Kali im Autoklaven (150°; 10 Stunden). Die p-Phenylbenzoesäure führt beim Kochen der Lsg. in Na₂CO₃ u. W. mit reinem Natriumamalgam (4 1/2%, ig) zu p-Phenylbenzylalkohol und einem halbfesten Gemenge von Tetrahydrosäuren mit der höchst schmelzenden Fraktion von F. 157° (wohl identisch mit der 4-Hydrosäure). Diese rohe Säure wurde mittels HBr (130°; 4 Stunden) in das Hydrobromid verwandelt, und dieses mittels Natriumamalgam zu der Hexahydro-p-phenylbenzoesäure, (F. 202°, glänzende Blättchen aus Ä., verd. Essigsäure) reduziert. Rascher gelangt man zu letzterer durch Kochen der p-Phenylbenzoesäure mit Amylalkohol und mit Natrium. In den niedriger schm. Anteilen der rohen Hexahydrosäure findet sich die Iso-p-phenylhexahydrobenzoesäure, C₁₁H₁₆O, (F. 113° nicht ganz scharf; feine glänzende

Nädelchen aus sd. W.; ll. in absol. A.), welche auch durch Erhitzen der Hexahydro-phenylbenzoesäure (F. 202°) mit rauchender Salzsäure (10fache Menge) auf 170—180° gewonnen wird.

Die Leg. des Ammoniumsalzes der Hexahydro-p-phenylbenzoesäure (F. 202°) giebt mit AgNO_3 , BaCl_2 , CaCl_2 , ZnSO_4 , MgSO_4 , HgCl_2 weisse Ndd. — Mit KMnO_4 -Leg. wird die Hexahydrosäure (F. 202°) bei Wasserbadtemperatur zu der Oxyssäure (F. 145°, unscharf; hornartige Masse), beim tagelangen Kochen zu Benzoesäure oxydiert.

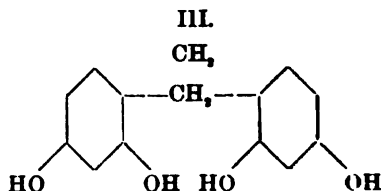
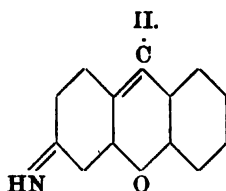
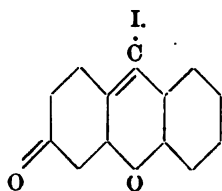


Die Isohexahydro-p-phenylbenzoesäure (F. 113°), resp. deren Ammoniumsalz giebt Ndd. mit CaCl_2 (weiss), MgSO_4 (feinkrystallinisch), CuSO_4 (hellblau), AgNO_3 (weiss, käsig), wird beim tagelangen Kochen mit KMnO_4 zu Benzoesäure oxydiert und beim Erhitzen (180°; 8 Stunden) mit konz. Salzsäure grösstenteils (80%) in die Säure vom F. 202° umgelagert. (LIEBIG'S ANN. 282. 139—53.

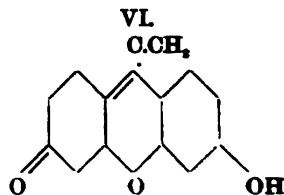
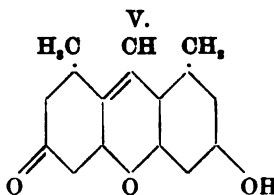
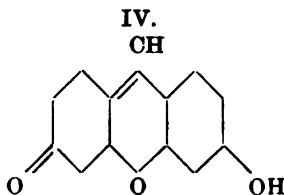
10/10. [19/7.]

WACHTER.

Richard Möhlau und P. Koch, Zur Kenntnis der Fluoresceinfarbstoffe. Vff. schlagen vor, die Verb. mit dem Atomkomplex I. als *Fluorone*, solche mit dem Atomkomplex II. als *Fluorime* zu bezeichnen. Vor diese Namen ist der Name desjenigen Aldehyds oder derjenigen Säure zu setzen, welche am Aufbau des betreffenden Moleküls beteiligt sind. — Durch wasserentziehende Mittel, wie konz. H_2SO_4 , Chlor-



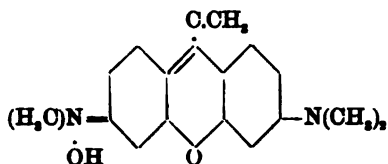
zink und Phosphorsäureanhydrid erhalten Vff. aus Methylendiorescin III. eine Verb. in braunschwarzen, krystallinen Körnern, ll. in Alkalien und deren Carbonaten mit brauner Farbe zu grün fluorescierenden Leg., welche sie für *Formaldehydoxyfluoron* IV. ansprechen, obwohl sie dieselbe nicht analysenrein erhalten können. Die Verb. giebt bei der Zinkstaubdest. stets Xanthen. Durch Behandlung von Orcin mit verd. H_2SO_4 und Formaldehyd entsteht *Methylendiorescin*, weisse Krystalle, unl. in W., ll. in Alkalien, A. und Ä., welches durch Behandlung mit Chlorzink u. Chloraluminium bei 150—170° in *Formaldehydoxytolufluoron* V., dunkelbraune, krystalline Körnchen, unl. in W., ll. in A., Methylalkohol und Alkalien, wl. in Alkalicarbonaten, übergeht.



Dieses Tolufluoron ist nicht identisch mit dem von H. SCHWARZ aus Orcin, Chlf. und Alkali dargestellten Homofluorescein. — Die Kondensation von Acetaldehyd mit Resorcin liefert zwei Prodd.; nämlich eines aus 1 Mol. Aldehyd und 2 Mol. Resorcin und eines aus 2 Mol. Aldehyd und 2 Mol. Resorcin, welche infolge der

Ähnlichkeit ihrer Eigenschaften nicht zu trennen sind. Durch Behandlung mit Chlorzink und Chloraluminium entstehen aus diesem Gemenge wieder zwei Prodd., deren eines unl. in Aceton ist, deren anderes, welches sich in Aceton löst, dem *Acetaldehydoxyfluoron* VI. entspricht. Analog entsteht aus Acetaldehyd und Orcin das Gemenge zweier Kondensationsprodd., F. 135°, aus welchem gleichfalls ein Fluoron, aber nicht in analysenreinem Zustande erhalten wird. — Bei der Einw. von Formaldehyd auf m-Amidophenolchlorhydrat entsteht nicht das gewünschte Methylene-dim-amidophenol, sondern ein gelber, krystalliner Körper von noch nicht ermittelter Konstitution. Dagegen führen Kondensationen von aliphatischen Aldehyden mit dialkylierten m-Amidophenolen zu den gewünschten Prodd. So entsteht aus Acetaldehyd und Dimethyl-m-amidophenol *Äthylidentetramethyl-di-m-amidophenol*, hellviolette Kryställchen, unl. in W. und Sodalg., l. in Alkalien, Säuren, A., Ä. und Aceton, F. 140°, welches durch konz. H₂SO₄ in *Tetramethyldiamidodiphenyläthylidenoxyd* übergeführt wird. Durch Oxydation mit Eisenchlorid oder Natriumnitrit in salzsaurer Leg. wird die letztere Verb. in ein Fluorim, das *Acetaldehydtetramethylamidofluorimum*, F. 152°, VII., übergeführt, dessen Platinchloriddoppelsalz, grauschwarze Blättchen bildet, dessen Chlorid und Sulfat all., dessen Jodid und Pikrat

wl. sind. Dieses Fluorim ist identisch mit dem Pyronin des DRP. 59 003 von A. LEONHARDT und Co. und mit dem Farbstoff aus Dimethyl-m-amidophenol, Paraldehyd und Chlorzink von den Farbenfabriken vormals FR. BAYER & Co.



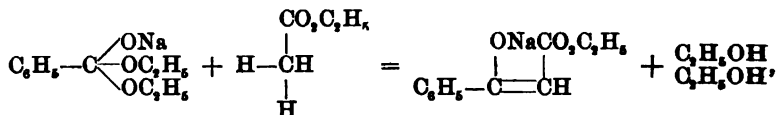
Analog entsteht bei Verwendung von Formaldehyd *Tetramethyldiamidodioxydiphenylmethan*, F. 175°, und *Formaldehydtetramethylamidofluorimum* (*Pyronin*). (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 2887—97. 12/11. [11/10.] Dresden. Lab. f. Farbenchemie. Techn. Hochsch.) FROMM.

A. Hantzsch, *Zur Bildung von Farbstoffen aus stereoisomeren Diazoverbindungen und zur Konfiguration von Diazöthern*. Vf. erkennt zunächst die von BAMBERGER (Seite 686) behauptete Identität der von ihm für stereoisomere Diazoamidverbindungen gehaltenen Substanzen (Seite 372) mit den von v. PECHMANN entdeckten Bisdiazoamidverbindungen an, wendet sich aber dann gegen BAMBERGER's Kritik betr. die Konfiguration des Nitrodiazobenzolmethyläthers, welcher nach Vf. eine Antidiazoverbindung, nach BAMBERGER dagegen eine normale, also Syndiazoverbindung, ist. BAMBERGER geht von der Anschauung aus, daß „normale Diazokörper“ Farbstoffe bilden, die „Isodiazokörper“ dagegen nicht. Diese Voraussetzung ist nach Vf. nicht richtig; auch Isodiazoverbb. vermögen als solche mit alkalischer Phenollag. Farbstoffe zu bilden; nur langsamer als die Synverbindungen, welche anscheinend augenblicklich reagieren. Der Unterschied zwischen den beiden Isomeren ist also nur graduell, nicht prinzipiell. Beweisend hierfür ist die Kuppelungsfähigkeit des Paranitrophenylnitrosamins, sowie auch des benzolantidiazosulfonsauren Kaliums. Geradeso verhält sich auch der Nitrodiazobenzoläther; er bildet langsam Farbstoffe, nicht wesentlich schneller wie Nitroantidiazobenzolnatrium. Der einzige Unterschied, daß die Kuppelung des Äthers durch überschüssiges Alkali nicht verhindert wird, erklärt sich daraus, daß der Ä. von Alkali unter diesen Bedingungen überhaupt nur langsam angegriffen wird. Vf. diskutiert darauf ausführlich die Entstehung u. das Verhalten des Äthers und zeigt, daß derselbe seinem ganzen Charakter nach nicht in die normale, die Syn-Reihe, sondern in die Antireihe gehört. Der direkte Beweis hierfür kann darum nicht geliefert werden, weil der isomere Syndiazöther fehlt. Derselbe dürfte, wenn er überhaupt existenzfähig ist, die typische Zersetzlichkeit der Syndiazoverbb. zeigen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 2968—75. 12/11. [29/10.] Würzburg.) MEYER.

Adolf Bernhard, *Über die Einführung von Acylen in den Benzoylessigäther*
In einer Reihe von Verss. wies W. H. PERKIN jun. die Analogie zwischen dem Benzoylessigäther und dem Acetessigäther nach, untersuchte hierbei jedoch weniger eingehend die Rk. zwischen den Acylhaloiden u. den Metallverb. des Benzoylessigäthers. Vf. studierte nun die Einw. von Acetylchlorid, Benzoylchlorid und Chlorameisensäure auf die Metallverb. und von Essigsäure- und Benzoesäureanhydrid auf den freien Benzoylessigäther und fand als Gesamtergebnisse: 1. Der Benzoylessigäther ist in seinem Gesamtverhalten dem Acetessigäther vollkommen analog. — 2. Es besteht vollständige Analogie zwischen der Einw. von Säureanhydriden auf die β -Keton-säureäther und der von Acylchloriden auf ihre Metallverb. — 3. Die diacylierten Derivate der β -Keton-säureäther und der 1,3-Diketone entsprechen der allgemeinen Formel I, während den dialkylierten Derivaten die Formel II. zukommt.



Aus der Darstellungsweise des Benzoylessigäthers aus Benzoäther, Natriumäthylat und Essigäther (CLAISEN u. LOWMAN, 87. 513):



ergibt sich für den Natriumbenzoylessigäther die Formel $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{ONa}) = \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, Letzterer ist mit der aus Benzoylessigäther (äth. Lsg.) u. Natriumdraht entstehenden Metallverb. identisch, da diese mit Benzoylchlorid das Benzoat

$$\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CO} - \text{COC}_2\text{H}_5$$

liefert.

Einwirkung von Benzoylchlorid auf Kupferbenzoylessigäther, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{COCu} = \text{CH} - \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ (F. 180°; FEIST). Dieselbe geschah in Äthersuspension und wurden als Prodd. in der äth. Lsg. erhalten: 1. α -Benzoyl- β -oxyzimmtäther (Dibenzoylessigäther), $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{OH}) = \text{C}(\text{COC}_6\text{H}_5)(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)$ (F. 112°, Nadeln; s. a. W. H. PERKIN jun. und STENHOUSE); — 2. Benzoylessigäther; — 3. β -Benzoyloxyisozimmtäther; — 4. α -Benzoyl- β -benzoyloxyisozimmtäther, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{OCO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) = \text{C}(\text{COC}_6\text{H}_5)(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)$ (F. 98°, dicke Prismen aus Ä.: ll. in Chlf., CS_2 , Ä., h. A.; unl. in Lg.).

Einwirkung von Benzoylchlorid auf Natriumbenzoylessigäther. Die betr. Prodd. waren die gleichen wie bei der Einw. auf die Kupferverb.

Acetylchlorid u. Kupferbenzoylessigäther. Es verläuft die Hauptreaktion im Sinne der direkten Ersetzung des Metalls, u. resultieren als Prodd.: 1. β -Acetoxyisozimmtäther, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{OCOCH}_3) = \text{CH} - \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ (F. 27–28°, Nadeln mittels Lg. bei –15°: K. 176° unter geringer Zers. bei 13 mm; gelbl. Öl, neutral); — 2. Benzoylessigäther; — 3. α -Benzoyl- β -oxycrotonsäureäther (Benzoylacetessigäther), $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{OH}) = \text{C}(\text{COC}_6\text{H}_5) - \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ (BONNÉ).

Bei Einw. (90°) von Acetylchlorid auf Kupferbenzoylacetessigäther (Benzolsuspension) resultiert α -Benzoyl- β -acetoxycrotonäther, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{OCOCH}_3) = \text{C}(\text{COC}_6\text{H}_5) - \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ (braunes, nicht destillierbares, sehr unbeständiges Öl).

Chlorkohlensäureäthyläther und Kupferbenzoylessigäther. Die Rk. geschah in Bzl.-Lsg. bei 90–95° (6 St.), und wurden als Prodd. erhalten: 1. Benzoylmalonsäureäther, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{OH}) = \text{C}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (K. 192–193° bei 13 mm, schwach gelbliches Öl; starke Säure; löslich in A., Ä. etc.; unl. in Lg.); — 2. β -Carbäthoxyisozimmtäther,

$C_6H_5.C(OCO.C_6H_5)=CH-CO_2C_6H_5$ (K. 200–202° bei 15 mm; dickes, gelbliches Öl; neutral).

Natriumbenzoylessigäther u. Chlorkohlensäureäthyläther. Hierbei resultieren als Prodd.; Benzoylmalonäther, Benzoylessigäther und β -Carbäthoxyisozimmtäther.

Aus obigen Resultaten ergibt sich eine weitere experimentelle Bestätigung der von NEF gegebenen Erklärung der Einw. von Säurechloriden auf die Salze der dem Acetessigäther analogen Verbb. — Hervorzuheben ist, daß Chlorkohlensäureäther bei der Einwirkung auf Natracetessigäther hauptsächlich direkte Erhitzung des Metalls (Bildung von β -Carbäthoxyisocrotonäther) bewirkt, mit Natriumbenzoylessigäther dagegen fast gleiche Mengen von β -Carbäthoxyisozimmtäther (direkte Ersetzung des Metalls) und Benzoylmalonäther (Addition) bildet.

Die Verss. mit Anhydrid ergaben folgende Resultate:

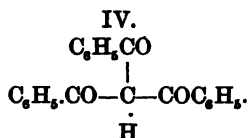
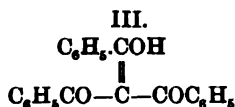
1. Benzoylessigäther u. Essigsäureanhydrid liefern Benzoylacetessigäther (20 bis 30%), ein Gemenge von β -Acetoxyisozimmtäther u. α -Benzoyl- β -acetoxycrotonäther (20%), Acetophenon (15%), Essigsäure, Essigäther und Benzoylessigäther (18–32%).
2. Benzoylessigäther und Benzoësäureanhydrid geben Dibenzoylessigäther (50%), geringe Mengen Tribenzoylmethan u. Dehydrobenzoylessigäther, Benzoëäther, Benzoësäure, Benzoylessigäther u. möglicherweise β -Benzoyloxyisozimmtäther.

3. Essigsäureanhydrid giebt mit Benzoylacetessigäther als Prodd. α -Benzoyl- β -acetoxycrotonäther (31%), Benzoylessigäther (12%), Benzoylacetone, Essigäther, Essigsäure und Benzoylacetessigäther.

4. Oxaleessigäther u. Essigsäureanhydrid liefern β -Acetoxyfumaräther (12%).

Zwischen der Einw. von Säureanhydriden auf die freien β -Ketonsäureäther und jener von Acylchloriden auf ihre Metallverbb. ist vollkommene Analogie vorhanden, und liefern nach Vf. obige Verss. den Beweis, daß die β -Ketonsäureäther in freiem Zustande Hydroxyl enthalten. Daß die Ggw. eines freien Hydroxyls in den β -Ketonsäureäthern nicht mit Chloracetyl nachgewiesen werden kann, ist darin begründet, daß das Chloracetyl sich zum großen Teil an die sehr reaktionsfähige, doppelte Bindung addiert, und Salzsäure frei wird.

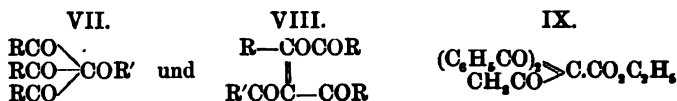
Obiges bei der Einw. von Benzoylessigäther auf Benzoësäureanhydrid in geringer Menge entstehende *Tribenzoylmethan* (III.) (F. 224–225°, faserige Nadeln aus h. Bzl.), wurde vom Vf. auch aus Kupferdibenzoylmethan (F. 234°, hellgrünes Pulver) mittels Benzoylchlorid erhalten. Dasselbe wird mittels Natriumäthylat in seine alkalilösliche Modifikation übergeführt, welche beide Modifikationen CLAISEN (94. I. 420) durch folgende Formeln (III. und IV.) erklärt:



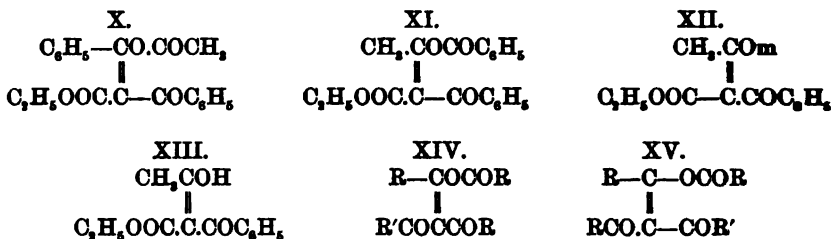
Es ist nach Vf. jedoch auch möglich, daß das Tribenzoylmethan in einen physikalischen Zustand übergegangen ist, in welchem es durch W., resp. Alkalien nicht mehr benetzt wird. Das gleiche gilt auch von Dibenzoylacetone. Die neutrale, sowie auch die ketonartige Natur der von CLAISEN erhaltenen Modifikationen ist nicht bewiesen.

Da der Acetessigäther (in äther. Lsg.) sofort und vollständig durch einmaliges Ausschütteln mit ganz verd. Natronlauge ausgezogen wird, so muß derselbe β -Oxyisocrotonäther sein, weil die Verb. $CH_3-CO-CH_2-CO_2R$ nur völlig neutral sein kann. In den diacylierten Abkömmlingen der Verbb. von der Formel $R-C(OH)=CHOCH'$ ist das eine Acyl an Kohlenstoff, das andere an Sauerstoff gebunden.

Hinsichtlich der Konstitution dieser Körper, von welchen bis jetzt sechs bekannt sind, nämlich der dibenzoylierte Acetessigäther, das dibenzoylierte Acetylaceton (NEF), das dibenzoylierte Benzoylacetone (CLAISEN), der Tribenzoylessigäther, der Acetyldibenzoylessigäther u. der Benzoyldiacetessigäther, ist eine der beiden Formeln VII u. VIII.



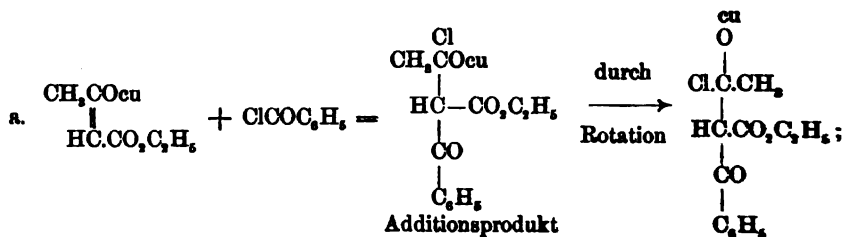
möglich. Nach der Formel VII. müßte durch Acetylierung des Dibenzoylessigäthers und durch Benzoylierung des Benzoylacetessigäthers derselbe Körper (IX.) entstehen, was aber nicht der Fall ist. Im ersteren Falle resultiert nämlich α -Benzoyl- β -acetoxyisozimmtäther (X.), $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_5$ (schwach bräunliches Öl; destilliert unter Zers.), im letzteren Fall dagegen α -Benzoyl- β -benzoyloxyacetonäther (XI.) (identisch mit dem dibenzoylierten Acetessigäther von NEF, 92. I. 20). Es besitzen demnach die Metallsalze des Benzoylacetessigäthers die Formel XII. und der freie Benzoylacetessigäther die Formel XIII.

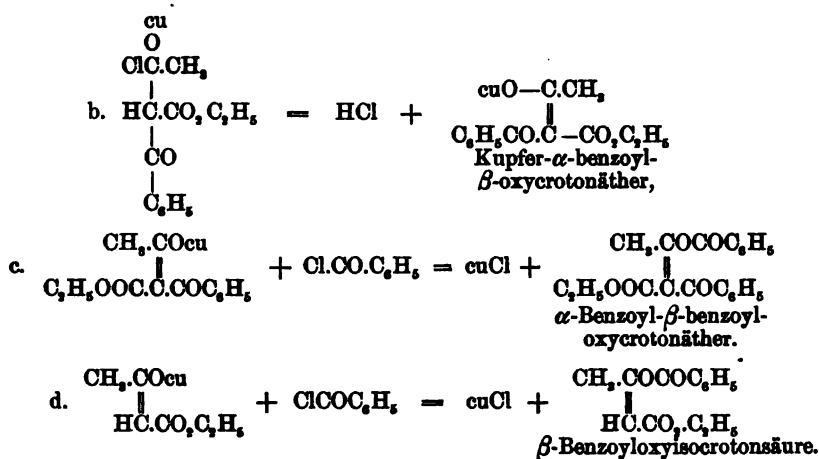


Obigen Verbb. der allgemeinen Formel (VIII.) kommt nach der WISLIGENUS'schen Theorie die Konfiguration XIV. oder XV. zu, worüber sich noch nicht sicher entscheiden läßt (R = CH_3 oder C_6H_5 ; R' = CH_3 , C_6H_5 oder OC_6H_5). Da β -Carbäthoxyisozimmtäther mit Phenylhydrazin (1,5)-Diphenylpyrazolon (XVI.) liefert, so wird die Konfiguration (XVII.) für die neutralen monoacylierten Abkömmlinge und für die Metallsalze der β -Ketonsäureäther und der 1,3-Diketone wahrscheinlich.



Der aufgestellten Konfiguration entspricht die Einw. von Acylhaloiden auf die Metallsalze der Formel XVIII., z. B. die Bildung des α -Benzoyl- β -benzoyloxyacetonäthers u. des β -Benzoyloxyisocrotonäthers aus Kupferacetessigäther u. Benzoylchlorid:





(LIEBIG's Ann. 282. 153—91. 10/10. [26/7.] Chicago. U. S. A. Kant. Chem. Univ.-Laboratorium.) WACHTER.

O. Hesse, *Zur Kenntnis der in der echten Cotorinde enthaltenen kristallisierbaren Stoffe*. Die Pflanze, welche die Cotorinde liefert, ist noch unbekannt, und ist der Begriff „echte Cotorinde“ gegenwärtig wesentlich erweitert. Anfänglich kam dieselbe aus Bolivia, wird aber jetzt auch aus Amazonas (brasilianische Provinz) u. Venezuela bezogen. Die vom Vf. untersuchten Präparate wurden sämtlich aus Bolivia-Coto gewonnen u. rühren teils von der früheren Unters. (Vf. u. JOBST), teils von J. A. TOD her. Die erhaltenen Körper sind: a. *Cotoïn*, $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_4$ (Monomethyläther des Benzophloroglucins), identisch mit dem Cotoïn aus Amazonas (MERCK) und aus Venezuelacoto, giebt als Derivate; 1. *Acetylcotoïn*, $\text{C}_{14}\text{H}_{10}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{O}_4$, erhalten mittels Essigsäureanhydrid und geschmolzenes Natriumacetat (längeres Kochen). — 2. *Monobenzoylcotoïn*, $\text{C}_{14}\text{H}_{11}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})\text{O}_4$ (F. 110—112°, farblose, glänzende Prismen aus sd. Lg.; ll. in Ä., Chlf., Eg.; alkoh. Lsg. mit FeCl_3 , braunrot), erhalten durch Erhitzen (85°, einige Stunden) von Cotoïn mit 2 Mol. Benzoësäureanhydrid. — 3. *Dibenzoylcotoïn*, $\text{C}_{14}\text{H}_{10}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2\text{O}_4$ (F. 134—135°, weisse Nadeln, konzentrisch gruppiert aus h. A.; wl. in Ä.), mittels Benzoësäureanhydrid, besser Benzoylchlorid bei 85°. — Hydrocotoïn (Dimethyläther von Benzophloroglucin), noch nicht in der echten Cotorinde gefunden, giebt mit 2 Mol. Benzoësäureanhydrid nur eine Benzoylverb., das Benzoylhydrocotoïn, $\text{C}_{15}\text{H}_{14}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})\text{O}_4$ (F. 113°, weisse Nadeln, ll. in Ä., A.).

b. *Dicotoïn*, $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{O}_4$ (F. 73—74°; beim raschen Erhitzen gegen 2° höher; konzentrisch gruppierte Prismen, zll. in Lg.), erhalten durch Behandeln eines Gemenges von Cotoïn und Dicotoïn mit verd. Natronlauge (allmählicher Zusatz) bei gewöhnl. Temp. (Porzellanmörser), wobei Cotoïn gelöst wird. Dicotoïn besteht aus Cotoïn u. einem Körper $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_4$ (F. 60—61°, farblose, starkglänzende Blätter aus Lg., A.; ll. in Ä., Chlf., Bzl., Eg.; mit FeCl_3 keine Färbung), welcher die Phenylhydrazinverb., $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}$ (F. 194°, farbl. Nadeln aus h. A.) liefert und fast die gleichen Eigenschaften wie das Phenylcupalin (F. 68° nach CIAMICIAN und SILBER) zeigt. Cotoïn und der Körper $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_4$ geben zusammen wieder Dicotoïn.

c. *Pseudodicotoïn*, $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{O}_4$ (schwefelgelbe, monokline, derbe Prismen, resp. bläuliche, atlasglänzende Blätter aus Lg. bei 60°), gleicht sehr dem Dicotoïn, für welches es TOD hielt, zersetzt sich beim Behandeln mit verd. Natronlauge in Cotoïn u. *Oxyphenylcupalin*, $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_4$ statt $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_4$ (F. 61° farbl. Blätter und weisse Nadeln aus h. Lg.; ll. in Ä.), aus welchen es allein gebildet wird. — Derivate des Oxyphenyl-

cumalins: 1. *Acetoxyphenylcumalin*, $C_{11}H_7(C_2H_3O)_2$ (F. 65°, glänzende Nadeln aus A.). — 2. *Hydrazidoerb.*, $C_{11}H_{11}N_2O_2$ (F. 193°, farbl. Nadelchen aus A.). — 3. *β-Phenylcumalinsäure*, $C_{11}H_9O_2$ (F. 207°; erweicht gegen 200°, farbl. Prismen u. Blätter aus Eg.; zll. in A.; Blätter in Prismen in der Fl. umgewandelt), durch Schmelzen mit KOH. — 4. *β-Phenylcumalin*, $C_{11}H_9O$ (F. 221°; bei 200° Sublimation; weiße Prismen aus h. A.), ein Laktone, erhalten aus der Phenylcumalinsäure durch Erhitzen.

d. *Paracotoin* (F. 149° statt 152°; aus sd. A.), Formel mit der von CLAMICIAN und SILBER (93. II. 939; 94. I. 550) gegebenen übereinstimmend; erhalten aus dem Rohcotoin mittels verd. Natronlauge u. Trennung von dem mitausgeschiedenen Dicoito in mittels h. Lg. — Beim Kochen von Paracotoin mit Kalilauge erhielt Vf. Acetopiperon (Paracumarhydrin), Paracotoinsäure und etwas Piperonylsäure. Letztere erhielten CLAMICIAN und SILBER als Hauptprod. beim anfänglichen Schmelzen des Paracotoins mit Kalihydrat, so daß die Bildung der Piperonylsäure aus Paracotoin mittels KOH im ersten Stadium der Zers. statth. (LIEBIG's Ann. 283. 191—207. 10/10. [4/8.])

WACHTER.

A. Heffter, *Über zwei Kakteenalkaloide*. Aus *Anhalonium fissuratum* wurde ein krystallinisches Alkaloid isoliert, welches Vf. *Anhalin* nennt. Die Base bildet sternförmig gelagerte, weiße Prismen, ist wl. in k., leichter l. in h. W., all. in A., d. Chlf., F. 115°. Die Lg. in konz. Schwefelsäure giebt auf Zusatz von einem Tropfen Salpetersäure Grünfärbung. Beim Erwärmen mit wenig Salpetersäure löst sich das Alkaloid mit gelber Farbe, die sich auf Zusatz von Kalilauge in ein schönes Orangefarbenes verwandelt. In wsa., mit Hilfe einer Mineralsäure hergestellten Lsgg. erzeugen die meisten Alkaloidreagenzien amorphe Fällungen.

Die freie Base konnte nicht analysenrein erhalten werden, die Analyse der folgenden Salze giebt die Formel $C_{10}H_{11}NO$. Sulfat: $(C_{10}H_{11}NO)_2H_2SO_4 + 2H_2O$, farblose, glänzende Tafeln, F. 197°; Chlorhydrat: $C_{10}H_{11}NO.HCl$, feine, sehr zerfließliche Täfelchen. Oxalat: $(C_{10}H_{11}NO)_2(COOH)_2$, im äußeren Habitus dem Sulfat sehr ähnlich. Ein Kilogramm der Kaktusscheiben ergab nur 0,2 g Anhalinsulfat. — Im Gegensatz hierzu ist eine andere mexikanische Kaktee, *Anhalonium Williamsi*, sehr reich an einem Alkaloid. (0,89%). In der Angabe der Ausbeute befindet sich im Original ein Druckfehler. Es soll offenbar nicht 18,1 g heißen, sondern 0,181 g. (D. Ref.) Die Pflanze wird in Mexiko „Pellote“ genannt. Das Alkaloid erhält daher den Namen *Pellotin*, $C_{10}H_{11}NO$. Die Base ist in A., Aceton, Ä. u. Chlf. II. In W. l. sie sich nur in Spuren. F. 110°. Aus A. krystallisiert sie in harten, fast wasserhellen Tafeln. Die Lg. in konz. Schwefelsäure giebt mit einem Tropfen Salpetersäure eine intensive Permanganatfärbung. Phosphorwolframsäure und Phosphormolybdänsäure geben in den Lsgg. der Salze voluminöse weiße, resp. citronengelbe Fällungen. Kaliumquecksilberjodid, Kaliumkadmiumjodid, Kaliumwismutjodid, Jodjodkalium, Pikrinsäure geben Ndd., welche nach kurzer Zeit krystallinisch werden. — Chlorhydrat: $C_{10}H_{11}NO.HCl$. Wasserhelle, harte Prismen. Jodmethylat: $C_{10}H_{11}NO.CH_3J + H_2O$. Schneeweiße Prismen, F. 198°. Chlormethylat: $C_{10}H_{11}NO.CH_2Cl$, feine Nadeln, F. 226°. Das Pellotin enthält zwei Methoxylgruppen. Erhitzt man es mit HCl bei 100° im Rohr, so spaltet sich Chlormethyl ab. Aus dem Rückstand wurde eine kleine Menge einer neuen Base in Form ihres Platinsalzes isoliert. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 2975—79. 12/11. [1/11.] Leipzig. Pharmak. Inst. d. Univ.) MEYER.

K. Bülow, *Aschefreies Eiweiß*. Die Substanz wurde nach der Methode von HARNACK (90. I. 125) dargestellt. Das Präparat des Vfs. unterschied sich wesentlich von dem von HARNACK beschriebenen durch seine Unlöslichkeit in W. Dagegen löst sich alles Eiweiß in 1%iger HCl. Dieser Umstand läßt vermuten, daß die Löslichkeit des HARNACK'schen Eiweißes durch einen geringen Gehalt an HCl bedingt ist. Der Vers. bestätigte diese Annahme, das vollständig aschefreie Eiweiß

d. h. solches, das von anderen Elementen völlig frei ist, ist in W. unl. In ganz analoger Weise wie aus dem Hühnereiweiß erhielt Vf. auch aus dem Weizen- und Erbsenmehl ein aschefreies Eiweiß. Das aschefreie Eiweiß, in HCl gelöst, wird sehr leicht durch geringe Mengen von Chlornatrium ausgeschieden.

Das Aussalzungsvermögen der Chloride ist am geringsten, dann steigt dasselbe bei den Nitraten und erreicht das Maximum bei den Sulfaten. Im allgemeinen nimmt ferner bei gleicher Säure das Aussalzungsvermögen von Kalium zum Ammonium zu mit der Ausnahme, daß bei den Sulfaten das Ammoniumsalz das Aussalzungsvermögen des Na-Salzes übertrifft. Vergleicht man nun die einzelnen Eiweißarten mit einander (zwei genau in derselben Weise dargestellte Präparate aus Hühnereiweiß u. das Weizeneiweiß), so weichen selbst bei den beiden Hühnereiweißarten die betreffenden Zahlen für das Aussalzvermögen von einander ab. Schließt man sich nun der Ansicht von HOFMEISTER an, daß die Konzentration, bei welcher ein Salz einen Eiweißkörper zu fällen beginnt, ebenso charakteristisch ist für diesen, als etwa die Löslichkeit für einen krystallisierten Körper, so gelangt man zu dem Schlufs, daß auch die beiden Hühnereiweißarten zwei verschiedene Eiweißarten darstellen. Das Weizeneiweiß stellt sich, wie bereits zu sehen war, als von den Hühnereiweißarten völlig verschieden dar.

Das aschefreie Eiweiß verbindet sich nach Art der Amidosäuren sowohl mit Säuren als auch mit Basen zu wasserlöslichen Salzen, und zwar findet die Vereinigung mit Basen in nachweislich zwei verschiedenen Verhältnissen statt. Die sauren Eiweißlösungen sind sehr empfindlich gegen neutrale Salze, die alkal. Lsgg. verhalten sich indifferent dagegen. Das spezifische Drehungsvermögen der Eiweißkörper wird sehr stark durch ihren Gehalt an Beimengungen beeinflusst. (PFLÜGER's Arch. 58. 207—21. 16/10. Rostock. Inst. für Pharmak. u. physiol. Chemie.) SACHSE.

R. Schunck und L. Marchlewski. *Zur Kenntnis der Karminsäure.* v. MILLER und RORDE kamen auf Grund ihrer Vers. (94. I. 46) zu dem Schlufs, der Farbstoff der Koehenille sei ein Dioxymethyl- α -naphtochinon, hydratisiert nach Art der Leukonsäure oder des Trichinoyls so daß dasselbe das W. nur unvollständig und unter teilweiser Zers. verliert. Die vorliegende Abhandlung bestätigt die Naphtochinonnatur der Karminsäure. Von besonderem Interesse ist die Reindarstellung des Farbstoffes in krystallisiertem Zustande. Zu diesem Zweck wird sehr fein gepulverte Koehenille mit W. ausgekocht und zu der filtrierten Lsg. Bleizucker gesetzt. Der dunkelrot-violette Nd. wird ausgepresst und mit 98%igem A. verrieben. Zu der Suspension wird tropfenweise konz. Schwefelsäure gesetzt; ein Überschuß ist sorgfältig zu vermeiden. Sobald die violette Farbe beinahe verschwunden ist, wird vom Bleisulfat abfiltriert u. das gelblichrote Filtrat langsam, bei möglichst niedriger Temperatur eingedampft. Es hinterbleibt eine amorphe, glänzende, brüchige Masse, welche pulverisiert und mit k. absol. A. behandelt wird, worin sich der größte Teil löst. Nach dem Filtrieren wird die Fl. mit Ä., Bzl. oder Chlf. versetzt, worauf sich ein körniger, feuriger Nd. absetzt, der mit Bzl. oder Chlf. gewaschen u. getrocknet wird. Um ihn krystallisiert zu erhalten, wird er in absol. A. gelöst, und die Lsg. ganz langsam verdampft. Es scheiden sich rote, prismatische Kryställchen ab. Das Filtrat von denselben hinterläßt nach dem Eindampfen eine dunkelbraune, klebrige Masse, die Verunreinigungen der Rohkarminsäure. Die wssg. Lsg. der krystallisierten Karminsäure liefert beim Verdampfen eine amorphe, der Rohkarminsäure ähnliche Masse, welche jedoch eine weit reinere und feurigere Farbe besitzt. — Barium- und Kaliumhydrat geben braune Fällungen, welche bei weiterem Zusatz des Fällungsmittels violett werden, ein Umstand, der darauf hinweist, daß die Karminsäure zwei Reihen von Verb. mit Basen bilden kann. Die vermeintliche Glykosidnatur derselben, welche HLAWETZ und GRABOWSKI hervorhoben, konnte von den Vffn. an

der reinen Substanz nicht bestätigt werden. Eigentümlich ist die Beobachtung, daß Tierkohle der wss. Lsg. der Karminsäure den Farbstoff unter enormem Aufschwellen sofort entzieht, wobei die ganze Masse gelatinös wird, und daß bei Zusatz von Alkali die Tierkohle unter Abgabe der Karminsäure wieder auf ihr ursprüngliches Volum zusammenschrumpft.

Naphtochinon reagiert mit Leichtigkeit mit Anilin; ebenso verhält sich Karminsäure. Das Anilid bildet prachtvolle, rubinrote Krystalle: es schmilzt unter starkem Aufschäumen bei 189—190°. Anscheinend gelingt die Darstellung nur aus ganz reiner Karminsäure. Es löst sich in W., A. und Aceton; wenig in Ä. und ist unl. in Lg., Bzl. und Ohlf. Die Zus. entspricht der Formel:



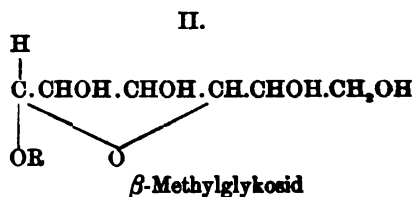
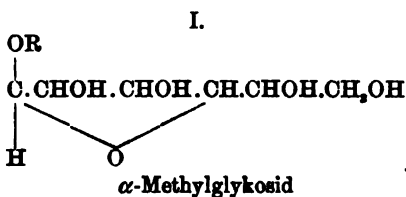
woraus hervorgeht, daß das Karminsäureanilid außer den beiden von v. MILLER und ROHDE in der Karminsäure angenommenen Mol. W. noch eine dritte enthält. Die Spaltung des Anilids mit siedenden Alkalien liefert Anilin und Karminsäure, nicht Oxykarminsäure. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 2979—85. 12/11. [20/10.] KERNAL, Manchester.)

MEYER.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Emil Fischer, *Einfluss der Konfiguration auf die Wirkung der Enzyme*. Das verschiedene Verhalten der stereoisomeren Hexosen gegen Hefe hat den Vf. u. THIERFELDER zu der Hypothese geführt, daß die aktiven chemischen Agenzien der Hefezelle nur in diejenigen Zucker eingreifen können, mit denen sie eine verwandte Konfiguration besitzen. (S. 360.) Höchst interessant ist es nun, daß dieses scharf ausgeprägte, verschiedene Verhalten auch bei den vom Organismus abtrennbaren Fermenten, den sogenannten Enzymen festgestellt wurde.

Invertin, welches aus Bierhefe (Typus FROBERG) durch Ausziehen mit W. gewonnen wurde, wirkt auf dasjenige Methylglykosid spaltend ein, welches der Konfiguration I. entspricht, während das stereoisomere Glucosid der Konfiguration II. vollkommen unverändert gelassen wird. Da das kristallisierte Äthylglykosid ebenfalls von Invertin gespalten wird, darf man es als zur α -Reihe gehörig ansehen;



Benzyl- und Glyceringlucosid, wie sie bisher erhalten wurden, sind wahrscheinlich Gemische beider Isomeren; dementsprechend werden sie durch Invertin zwar angegriffen, aber unvollständiger gespalten, als die reinen α -Glucoside. Alle bisher bekannten Alkoholglucoside, welche sich von anderen Zuckerarten ableiten, werden von der Enzymlösung nicht angegriffen. Ob man hieraus einen Schluß auf ihre Zugehörigkeit zur β -Reihe machen darf, ist Vf. zweifelhaft, da sie genau wie das α -Methylglucosid bereitet wurden. Die Methylverb. der l-Glucose, welche zwar kristallisiert nicht erhalten werden konnte, ihrer Bereitungsweise nach aber hauptsächlich die α -Verb. enthält, verhielt sich gegen Invertin vollkommen negativ.

Daß Rohrucker durch Invertin gespalten wird, ist bekannt, aber auch Maltose wird durch die Enzymlg. schnell und vollkommen hydrolysiert, eine Beobachtung,

welche im Gegensatz zu der bisher geltenden Annahme steht. Es scheint danach die Maltose von der Hefe nicht direkt vergoren, sondern zunächst in Hexose verwandelt zu werden. Milchzucker ist gegen Invertin beständig. Dieses verschiedene Verhalten der beiden Zucker (Maltose u. Galaktose) erklärt FISCHER mit der Annahme, daß beide die gleiche glucosidartige Struktur, aber abweichende Konfiguration besitzen, in der Weise, daß die Maltose das Glucosid, der Milchzucker das Galaktosid des Traubenzuckers wäre; sie würden sich also zu einander verhalten, wie Methylglucosid zu Methylgalaktosid, von denen nur das erstere von Invertin zerlegt wird. — Inulin und Stärke werden durch Invertinlag. nicht verändert. — Salicin, Coniferin, Phloridzin und das von MICHAEL dargestellte Phenolglucosid sind ebenfalls beständig; aus Amygdalin wird Traubenzucker abgespalten, es entsteht aber weder Bittermandelöl, noch Blausäure; es scheint, daß von den beiden Mol. Traubenzucker des Amygdalins durch Invertin nur die Hälfte herausgenommen wird.

Die Invertinlag. verdirbt sehr bald, wenn sie nicht mit antiseptischen Mitteln ersetzt wird. Hierzu eignet sich Chlf., wogegen Phenol sofort einen Nd. erzeugt und die Wirkung des Enzyms aufhebt.

Versuche mit einer Hefe vom Typus SAAZ führten zu denselben Resultaten, wie diejenigen mit der hochvergärenden Hefe FROBERG. Die Maltose nicht vergärenden *Sacharomyces*-arten (*S. exiguus*, *Ludovigii*, *apiculatus* etc.) dürften auch kein Glucosid spaltendes Enzym bereiten; für die Milchzuckerhefe trifft diese Annahme jedenfalls zu.

Das käufliche Invertin (E. MERCK) liefs im Gegensatz zum selbstbereiteten α -Methylglucosid und Maltose unverändert; die Ursache dieses abweichenden Verhaltens bleibt weiterem Studium vorbehalten.

Emulsin greift, gerade wie Invertin, nur die Glucoside des Traubenzuckers an, während es die der anderen Zucker intakt läßt; dagegen spaltet dieses Enzym nicht das α -, sondern nur das β -Methylglucosid; da viele natürliche, aromatische Glucoside durch Emulsin hydrolysiert werden, während sie Invertin gegenüber beständig sind, so darf man annehmen, daß dieselben der β -Reihe angehören. Rohrzucker und Maltose werden nicht angegriffen, wogegen Milchzucker leicht hydrolysiert wird. Es zeigt sich hier also ein ähnlicher Gegensatz zwischen Invertin und Emulsin, wie bei den α - und β -Glucosiden, obchon der Unterschied in der Konfiguration der beiden Zucker von anderer Ordnung ist.

Die Erwartung, daß Milchzuckerhefe ein besonderes Enzym bereitet, welches den Milchzucker spaltet, hat sich insofern bestätigt, als der wss. Auszug von Kefirkörnern Milchzucker leicht zerlegt. Die Versuche sollen mit reiner Milchzuckerhefe wiederholt und auch auf andere Enzyme, sowie höhere Zuckerarten ausgedehnt werden.

Zur theoretischen Erörterung der gewonnenen Resultate übergehend, möchte Vf. die beschränkte Wirkung der Enzyme auf die Glucoside durch die Annahme erklären, daß erstere ebenfalls ein asymmetrisch gebautes Molekül besitzen, und „daß nur bei ähnlichem geometrischen Bau diejenige Annäherung der Moleküle stattfinden kann, welche zur Auslösung des chemischen Vorganges erforderlich ist.“ Hiermit sind diese Erscheinungen aus dem biologischen in das rein chemische Gebiet verlegt und vor allen Dingen der früher vielfach angenommene Unterschied zwischen der chemischen Tätigkeit der lebenden Zelle und der Wirkung der chemischen Agenzien in bezug auf molekulare Asymmetrie definitiv beseitigt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. 2985 bis 93. 12/11. Berlin I. Univ.-Lab.) MEYER.

Richard Peters, Das Lab und die labähnlichen Fermente. Mit Lab gelingt es, nicht nur die natürliche oder künstliche Lag. des Milchcaseinogens, sondern auch Lösungen des Caseins und des gekochten Molkenweißes, sowie der verschiedensten Eiweißkörper tierischen und pflanzlichen Ursprungs unter bestimmten Bedingungen, besonders bei Ggw. von Calciumhydrat, auszufällen, und auch diese ausgefällten und

wieder in Leg. gebrachten Eiweißkörper beliebig oft von neuem auszufallen. Bei dieser Ausfällung wird stets beobachtet, daß ein Teil des Eiweißes in Leg. bleibt, also wohl eine Spaltung des Eiweißmoleküls eingetreten ist (HAMMARSTEN). In der Wirkung dem tierischen Lab in jeder Beziehung gleich sind auch die Labfermente des Pflanzenreichs, besonders durch ihr vollständig gleiches Verhalten auch bei Ggw. fremder Substanzen, sowie durch die Möglichkeit, daß sie jederzeit mit derselben Wirkung an Stelle des Labs verwandt werden können. (Preisschrift, von der med. Fak. Rostock preisgekrönt 1—59. 28/2.) SACHSSE.

Heinrich Schwiening, *Der Einfluß einiger Eiweißkörper auf Glykogenlösungen*. In einer früheren Arbeit über fermentative Prozesse in den Organen hat Vf. einige Beobachtungen über die Bildung von Zucker aus Glykogen mitgeteilt. Was Abkochungen von frisch verarbeiteter Leber oder auch Alkoholfällungen von solchen Auszügen neuerdings in W. gelöst, das Glykogen aber nur minimale Spuren von Zucker enthielt, wurden mit Chlf. gesättigt bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Nach einigen Wochen gaben diese Legg. stets Zuckerreaktion. Es hatte sich also aus Glykogen Zucker gebildet, trotzdem das ursprüngliche Leberferment durch Aufkochen vernichtet worden war. Ähnliche Beobachtungen haben schon viel früher SEEGEN und KRATSCHEMER gemacht, welche die Erscheinung darauf zurückführten, daß sich aus den Eiweißkörpern der Leber diastatisches Ferment neu gebildet habe. SEEGEN und KRATSCHEMER verallgemeinerten diese Beobachtung dahin, daß Eiweißkörper überhaupt die Eigenschaft haben, infolge der Bildung eines diastatischen Fermentes in Glykogenlösungen Zuckerbildung zu bewirken, sofern von den Eiweißkörpern etwas in Leg. geht, im anderen Falle aber nicht. Sie zogen diesen Schluß aus Vers., bei welchen sie koaguliertes Eialbumin, Serumalbumin, Casein und Fibrin mit Glykogenlegg. stehen ließen.

Vf. hat nun ähnliche Vers. mit Eialbumin, Casein, Fibrin u. Serumalbumin angestellt, wobei die Legg. zum Teil im Dampfströme sterilisiert wurden, zum Teil unsterilisiert blieben. Wenn man nun auch vielleicht erkennen kann, daß Eialbumin einen stärker saccharifizierenden Einfluß ausübt, als Fibrin und Serumalbumin, so ist doch von einer Regelmäßigkeit nirgends die Rede. Am konstantesten sind noch die Verhältnisse beim Fibrin. Hier ist wirklich stets nur in nicht sterilisierten Proben eine reduzierende Substanz gebildet, aber auch da nicht einmal immer, in einigen Fällen ist auch hier keine positive Rk. zu erlangen gewesen. Wollte man nun wirklich den gelösten Eiweißstoffen eine saccharifizierende Wirkung zuschreiben, so wäre wiederum nicht einzusehen, warum in einem immerhin großen Teil der Vers. kein Zucker gebildet war. (PFLÜGER's Arch. 58. 222—28. 16/10. Berlin. Chem. Lab. d. pathol. Inst.) SACHSSE.

J. Effront, *Einfluß der Antiseptika auf die Fermente*. — *Chemische Arbeit der Fermente bei Gegenwart von Antiseptics*. (Forts. von S. 697.) Der Stillstand oder die Hemmung in der Entwicklung der Lebewesen durch ein chemisches Agens wird erzeugt entweder durch direkte Einw. auf die Zellen (chemische und physikalische Veränderungen der Gewebe) oder durch Änderungen in ihren Lebensbedingungen. Die bakteriologische Unters. beschränkt sich bisher darauf, die Antiseptika auf ihre entwicklungshemmenden oder abtötenden Eigenschaften hin zu prüfen, ohne auf die chemische Natur der durch die Antiseptika veränderten Stoffwechselprodd. Rücksicht zu nehmen. Wahren Aufschluß über die Wirkung der Antiseptika kann aber nur ein Vergleich der normalen Stoffwechselprodd. der Zellen mit denjenigen liefern, die unter der Einw. der Antiseptika entstehen. Nach diesem Prinzip hat Vf. die Einw. von Flußsäure und Fluoriden auf die Fermente der alkoh. Gärung untersucht. Bei der Einw. von HF auf die Hefen tritt eine merkwürdige Erscheinung auf: der verlängerte Stillstand in der Lebensthätigkeit der Zellen fällt durchaus nicht mit einer

Abschwächung derselben zusammen; im Gegenteil, die Zellen, welche tagelang in einem guten Nährboden unthätig gewesen sind, nehmen eine ungewöhnlich starke Lebensthätigkeit wieder auf, sobald das Antiseptikum ganz oder teilweise entfernt wird. Kultiviert man nach einander die Hefen in Würzen, welche starke u. geringe Mengen Fluoride enthalten, so erzielt man nicht nur eine Vermehrung der Zellen, sondern auch eine Erhöhung der Alkoholausbeute. Nebenher geht eine erhebliche Steigerung des Fermentationsvermögens der Hefe. Von besonderem Interesse ist die Beobachtung, daß sich Hefezellen an das Antiseptikum gewöhnen und von Stufe zu Stufe mehr davon vertragen können, ohne daß ihr Wachstum zum Stillstand gebracht wird. Vf. läßt zunächst eine Gärung bei Ggw. von 20 mg HF auf 100 ccm Würze eintreten. Sobald $\frac{1}{4}$ des vorhandenen Zuckers vergoren ist, fügt er weitere 10 mg HF hinzu und läßt die Gärung weitergehen, bis die Hälfte des Zuckers verschwunden ist. Zu diesem Zeitpunkte nimmt Vf. 100 ccm gärender Würze heraus und vermischt diese mit 900 ccm frisch angesetzter Würze mit 40 mg HF. Das Verf. wird so lange fortgesetzt, bis man die letzte Hefe bei Ggw. von 300 mg HF arbeiten läßt. Diese letzten Hefen wirken äußerst energisch, führen leicht vollständige Vergärungen herbei, ohne daß, wie im Anfang, Verzögerungen eintreten. — Die Hefe verliert die Eigenschaft, einer bestimmten Menge des Antiseptikums zu widerstehen, nicht leicht. Am vorteilhaftesten wirkten Hefen, welche an 300—400 mg HF pro 100 ccm Würze gewöhnt worden waren. Wenn auch durch die Anpassung an HF das Wachstum der Hefen etwas beeinträchtigt wird, so ist doch dieser Nachteil verschwindend gegenüber dem großen Vorteil, daß die angepassten Zellen ein weit höheres Fermentationsvermögen aufweisen.

Nach den Unters. PASTEUR's wandelt Bierhefe wenigstens 4% des Zuckers in Glycerin und Bernsteinsäure um, und zwar erhält man 2,5—3,6% Glycerin und 0,5 bis 3,6% Glycerin und 0,5—0,7% Bernsteinsäure. Anders verhält sich die an HF gewöhnte Hefe: bei dieser wird die ganze Gärthätigkeit auf die Umwandlung des Zuckers in A. beschränkt. Nebenprodd., welche die Gärungsthätigkeit der Hefe hindern u. das Gärungsprod. verunreinigen, treten nur in äußerst beschränktem Maße auf:

Ausbeute an:	Angepasste Hefe		Gewöhnliche Hefe	
	Konz. Würze	Verd. Würze	Konz. Würze	Verd. Würze
Alkohol	12,7	10,1	12,5	9,3
Glycerin	0,065	0,019	0,75	0,257
Bernsteinsäure	0,011	0,0032	0,132	—

Glycerin und Bernsteinsäure entstehen nach BREFELD hauptsächlich zu Ende der Gärung, wo die Hefe an ihrer Gärkraft bereits Einbuße erlitten hat. Systematische Verss. Vfs. bestätigten die Beobachtungen BREFELD's in allen Stücken.

Ähnlich wie Bierhefe und andere Hefen lassen sich auch andere Fermente, z. B. das Milchsäure- und Buttersäureferment, an HF gewöhnen. Der Effekt ist auch hierbei derselbe; auch die Verminderung des Wachstums wurde beobachtet. Überall zeigte sich, daß die angepassten Fermente empfindlicher gegen Veränderungen der Nährmedien sind, als gewöhnliche Fermente: so vergärt an HF gewöhnte Bierhefe sehr träge schon bei Ggw. von nur 0,2% Milchsäure, welche gewöhnlicher Bierhefe nicht schadet. — Vf. giebt sich der Hoffnung hin, daß eine Anpassung pathogener Pilze an Antiseptika von therapeutischem Wert sein wird, da die Stoffwechselprodd. der angepassten Bakterien jedenfalls weit weniger giftig sein werden, als die Toxine, die aus den pathogenen Bakterien entstehen. (Mon. scient. [4.] 8. 743—52. Brüssel.)

HEFELMANN.

Garcia, *Beeinflussung der Fleischfäulnis durch Zuckersatz und Luftabschluß*. Die Bildung der Diamine (Kadaverin, Putrescin etc.), welche bei der Fleischfäulnis sehr frühzeitig beginnt, wird durch Zusatz von Kohlehydrat stark herabgemindert, durch Luftabschluß völlig gehemmt. (Ztschr. Fleisch-Milchhyg. 4. 141; Viertelj. Fortschr. Chem. Nahrungsm. 9. 285.)

FROMM.

K. Yabe, *Giftige Wirkung der Hydroxylderivate des Benzols auf Hefe und Bakterien*. Vf. prüfte äquivalente Mengen der folgenden Phenole: Phenol, Brenzkatechin, Resorcin, Hydrochinon, Pyrogallol, Phloroglucin auf ihre Wirkung, Gärung, bezw. die Entwicklung von Bakterien zu unterdrücken. Dabei ergab sich eine Bestätigung der allgemeinen Regel, denn die höher hydroxylierten Phenole zeigten sich gegen niedere Pilze weniger giftig, als das Phenol selbst. (College of Agriculture. Bull. 2. 73—75. Tokio. Komaba.)

SACHSE.

Physiologische Chemie.

J. Okumura, *Die Mengen des Holzgummi in verschiedenen Holzarten*. Diese Mengen haben ein gewisses praktisches Interesse, da Stoffe wie Holzgummi und ähnliche jedenfalls leicht von Pilzen angegriffen werden, und somit deren Menge einen gewissen Einfluß auf die Haltbarkeit des Holzes hat. Vf. hat eine Anzahl japanischer Hölzer darauf untersucht. 5 g des feingepulverten Holzes wurden mit 50 ccm 5% ig. Natronlauge durch 24stünd. Stehen damit extrahiert. Das Filtrat wurde dann mit HCl etwas übersättigt und der entstandene Nd. bei 100° getrocknet u gewogen. Die Resultate, ausgedrückt in Prozenten der Trockensubstanz, waren folgende:

Cryptomeria japonica, Don. (Coniferae)	1,742%
Thuja obtusa B und H (Coniferae)	2,357 „
Pinus parviflora, S und Z (Coniferae)	4,212 „
Ginkgo biloba, L (Coniferae)	2,519 „
Pinus thumbergii, parlat. (Coniferae)	4,560 „
Abies firma, S und Z (Coniferae)	0,961 „
Torreya nucifera, S und Z (Coniferae)	2,727 „
Pedocarpus macrophylla, Don. (Coniferae)	2,914 „
Zelkova acuminata, Planch. (Ulmaceae)	13,240 „
Castanea vulgaris Lam. (Cupuliferae)	4,776 „
Fagus Sieboldi, Endl. (Cupuliferae)	19,716 „
Quercus acuta, th. (Cupuliferae)	6,609 „
Alnus incana (Betulaceae)	6,852 „
Phellodendron amurense Rupr. (Rutaceae)	6,586 „
Magnolia hypolenca, S und Z (Magnoliaceae)	10,327 „
Cladastria amurensis, B und H (Leguminaceae)	11,964 „
Melia azedarach, L (Maliaceae)	2,634 „
Ternstroemia japonica, th. (Ternstroemiaceae)	3,813 „
Acanthopanax innovans, S und Z (Araliaceae)	8,409 „
Juglans mandshurica, Maxim. (Juglandaceae)	6,985 „
Phyllostachys nigra, Munro (Gramineae)	6,234 „

(College of Agriculture Bull. 2. 76—78. Tokio. Komaba.)

SACHSE.

J. Ishii, *Mannan, das Reservematerial in den Samen von Diospyros Kaki*. Die Früchte von Diospyros Kaki werden wegen ihres großen Gehaltes an Zuckerstoffen vielfach in Japan gegessen. Wahrscheinlich könnte auch ein guter Wein aus den Früchten bereitet werden. Dieselben enthalten unreif viel Gerbstoff, der vollständig während der Reife verschwindet. Die Unters. des Fruchtfleisches ergab dem Vf. viel

Dextrose u. Lävulose, aber weder Galaktose, noch Mannose. Um so überraschender ist es daher, daß die Samen der Frucht keine Spur Stärke enthalten, sondern eine weiche M., die leicht durch Kochen mit 5%ig. Schwefelsäure in Zucker verwandelt werden konnte. Man erhielt aus diesem Zucker mit Phenylhydrazinacetat eine große Menge weißer, tafelförmiger Krystalle, die bei 195° schm. (Mannosephenylhydrazon). Es kann nicht zweifelhaft sein, daß der Zucker *Mannose* ist, u. die weiße Substanz ist ein Anhydrid der Mannose oder *Mannan*. (College of Agriculture. Bull. 2. 101 bis 102. Tokio. Komaba.) SACHSSE.

C. Tsuji, *Mannan, als menschlicher Nährstoff*. In Japan werden vielfach farblose, gelatinöse Täfelchen verkauft, die man Namakonniaku nennt. Dem Anscheine nach könnten diese Täfelchen aus irgend einem Stärkepräparate bestehen, indes geben sie mit Jod keine blaue Färbung. Die Substanz ist nach des Vf. Verss. ein Polyanhydrid von Mannose. Sie werden aus dem knolligen Wurzelstock von *Amorphophallus Rivieri* Durien, var. *Konjac* Engl. dargestellt, eine Pflanze, die zu den Aroideen gehört und in Japan in großem Maße kultiviert wird. Die Wurzel hat ein weißes, schwammiges Fleisch und scharfen Geschmack. Um die Tafeln zu bereiten, wird der gepulverte Wurzelstock mit W. in eine weiche M. geknetet, durch ein Sieb geschlagen und in einen großen hölzernen Kübel gebracht, mit der gleichen Menge gelöschten Kalk und der doppelten Menge W. vermischt und mit den Füssen geknetet. Nachdem die Mischung vollkommen ist, wird sie mit Kalkwasser gekocht, bis sie eine gelatinöse M. bildet. Die Substanz giebt durch Kochen mit Schwefelsäure einen Zucker, der ein Osazon lieferte, das bei 195–200° schmilzt und somit zweifellos das Osazon der Mannose war. (College of Agriculture. Bull. 2. 103–5. Tokio. Komaba.) SACHSSE.

Thomas B. Osborne, *Die Proteinkörper der Bohne (Phaseolus vulgaris)*. (Schluß von S. 875.) Das Ergebnis seiner Unterss. faßt der Vf. dahin zusammen, daß die Bohne zwei Globuline enthält, die durch die große Löslichkeit in sehr verd. Salzlgg. charakterisiert sind und mit Säuren Ndd. geben, die sich in Kochsalzlgg. lösen. Das eine Globulin, das *Phaseolin*, bildet etwa 20% der Bohne und hat im Mittel aus Analysen von 24 verschiedenen Präparaten die unten mitgeteilte Zus. Es ist dies der von RITTHAUSEN 1884 beschriebene Proteinkörper. Der andere Proteinkörper, *Phaselin*, ist weit leichter löslich und wird aus der nach Abscheidung des Phaseolins hinterbleibenden Lsg. langsam durch Erwärmung koaguliert. Die Koagulationstemperatur schwankt mit der Menge der vorhandenen Salze und der Geschwindigkeit der Erhitzung. Er wird durch Säuren gefällt, giebt bei verlängerter Dialyse unl. oder Albuminatmodifikationen und zeigt ein den Globulinen ähnliches Verhalten. Bemerkenswert sind der niedrige Stickstoff- u. der hohe Sauerstoffgehalt, der sich aus dem unten mitgeteilten Durchschnitt aus den Analysen 11 verschiedener Präparate von Phaselin ergibt:

	C	H	N	S	O
Phaseolin	52,58	6,84	16,47	0,56	23,55
Phaselin	51,60	7,02	14,65	0,49	26,24

Außer diesen beiden Globulinen enthalten die Auszüge eine äußerst geringe Menge Protease. (J. Amer. Chem. Soc. 16. 757–64. Novbr.) BODLÄNDER.

Oscar Loew, *Die Bildung von Proteinsubstanzen in Pflanzenzellen*. Vf. wiederholt seine bekannten Ansichten über die Bildung der Proteinsubstanzen, das aktive u. passive Eiweiß etc. (College of Agriculture. Bull. 2. 43–67. Tokio. Komaba.) SACHSSE.

K. Yabe, *Pflanzenkäse*. Seit alten Zeiten wird in Japan aus Soyabohnen eine Art vegetabilischen Käses gemacht, der *Natto* genannt wird. Die Bohnen werden erst fünf Stunden lang gekocht, um sie ganz weich zu machen. Die noch heiße M.

wird in kleinen Portionen in Stroh eingewickelt, und die gut zugebundenen Pakete werden in einen Keller gebracht, in dem ein Feuer angezündet wird. Darauf wird der Keller gut verschlossen, man läßt die Hitze 24 Stunden einwirken, worauf das Prod. zum Verbrauche fertig ist. Obwohl die Kellerwärme nur 24 Stdn. einwirkt, so findet doch eine beträchtliche Wirkung von Bakterien statt, die teils aus dem Stroh, teils aus der Luft stammen. Vier verschiedene Arten konnten beobachtet werden, von denen drei aus Mikrokokken, eine aus einem kleinen, nicht beweglichen, Gelatine verflüssigenden und eine grünliche Fluoreszenz erzeugenden Bakterium bestand. Die drei Mikrokokken können durch ihre Farbe, gelb, orange-gelb, weiß unterschieden werden. Verss. zeigten, daß der gelbe Mikrokokkus die hauptsächlichste Ursache des besonderen Geruches des Natto ist.

In dem wss. Auszuge des Käses konnte viel Tyrosin und Leucin nachgewiesen werden. Nach Lysin und Lysatinin wurde vergeblich gesucht. Xanthin u. Guanin konnte nachgewiesen werden. Den N-Gehalt der Soyabohne und des Natto, sowie die Verteilung desselben auf die verschiedenen N-haltigen Substanzen zeigt die folgende Tabelle:

	Soyabohne	Nattokäse
Gesamtstickstoff	7,355%	7,542%
N der Proteinsubstanz	6,899 "	4,033 "
N der Amide	0,128 "	1,892 "
N der Peptone	0,328 "	1,617 "

(College of Agriculture. Bull. 2. 68—72. Tokio. Komaba.)

SACHSE.

G. Daikuhara, Reserveprotein in Pflanzen. Eiweiß ist in allen Pflanzensäften gelöst, neuere Unterss. haben aber gezeigt, daß dieses Albumin nicht immer das gewöhnliche oder passive Albumin ist, sondern in vielen Fällen ein sehr unbeständiger Eiweißkörper, der mit dem Eiweiß des lebenden Protoplasmas sehr nahe verwandt ist, und der aktives Albumin genannt wird. Vf. hat nun versucht, über das Vorkommen diesen aktiven Albumins in Rinde, Blättern, Blumen und Wurzeln sich einige Aufklärung zu verschaffen. Das aktive Albumin kann leicht nachgewiesen werden, durch Behandlung mit Caffein u. Mk. Zellen, die aktives Albumin enthalten, zeigen zuerst kleine Kügelchen in der Vakuole, die zu einem oder mehreren großen Tropfen zusammenfließen, die man Proteosomen nennt. Dieselben haben starkes Lichtbrechungsvermögen und nehmen bei Behandlung mit Jodlsg. eine gelbe Farbe an, wobei sie ihre Klarheit vollständig verlieren und entweder zahlreiche kleine Vakuolen oder eine große zeigen. Vf. hat nun im ganzen 104 Pflanzenspecies aus 52 Familien in dieser Beziehung untersucht u. 51 davon aus 29 Familien gefunden, die in einem oder dem anderen Teile aktives Albumin enthielten. 53 Species enthielten kein aktives Albumin. (College of Agriculture. Bull. 2. 79—96. Tokio. Komaba.)

SACHSE.

J. Ishii, Vorkommen von Mucin in den Pflanzen. Die Yamwurzeln, d. h. die Wurzeln von *Dioscorea japonica*, Humb. und *Dioscorea batatas*, Designe enthalten außerordentlich viel von einer schleimigen Substanz. Die Pflanzen wachsen wild, werden aber auch oft kultiviert, und ihre großen knolligen Wurzeln werden als Nahrung gebraucht. Die schleimige Masse bildet eine dicke, trübe Fl. und kann leicht durch eine einfache Filtration von Stärke etc. getrennt werden. Diese Substanz gehört unzweifelhaft in die Klasse der *Mucine* und ist als erstes Vorkommen dieser Art im Pflanzenreiche bemerkenswert. Die Substanz giebt alle Rkk. der *Mucine* und hat auch deren prozentische Zus., wie die anzuführenden Zahlen zeigen,

unter welche die entsprechenden Zahlen über die Zus. des Mucins der Galle nach LANDWEHR geschrieben sind:

	C	H	N	S + O	Asche
Mucin aus Yamwurzel . . .	52,82	7,53	14,20	25,05	0,41
Mucin aus Galle	53,09	7,60	13,80	25,04	—

(College of Agriculture. Bull. 2. 97—100. Tokio. Komaba.)

SACHSSE.

E. Belzung, Calciumoxalat in Pflanzen im gel. Zustande. Während sich das Ca-Oxalat in den Pflanzenzellen in der Regel in krystallin. Form findet, weist Vf. nach, daß die Samen von *Lupinus albus* dasselbe in lösl. Form enthalten. Dasselbe kann aus dem wss. Extrakte dieser Samen durch Eindampfen zur Sirupskonsistenz ausgefällt werden. Höchstwahrscheinlich befindet es sich übrigens in loser Bindung mit Oxalsäure oder Citronensäure, von der große Mengen aus dem Samen isoliert werden konnten. Ebenso beobachtete Verfasser, daß aus einer künstlichen Lösung von Ca-Oxalat in Oxal- oder Citronensäure beim Eindampfen tetragonale Krystalle von Ca-Oxalat ausfielen. Daß dieses gelöste Ca-Oxalat einen Reservestoff darstellt, geht daraus hervor, daß dasselbe in den ca. 15 Tagen alten Keimlingen nicht mehr nachgewiesen werden kann. (Journ. d. Botanik 1894. 213; ChZRep. 18. 274. 3/11.) SACHSSE.

L. Maquenne, Pflanzenatmung. Vf. zeigt, daß durch ein kurzes Verweilen der Pflanzen im luftleeren Raume der Atmungsquotient $CO_2 : O$ dann gestört ist. Die Veränderung ist indes sehr schwankend, so daß eine allgemeine Regel nicht angegeben werden kann. Bei manchen Pflanzen ist die Änderung positiv, bei anderen negativ. Die Respiration scheint durch das Verweilen im Vakuum beschleunigt worden zu sein. (C. r. 119. 697—99. [22/10.*].) SACHSSE.

E. Külz u. J. Vogel, Die Kohlehydrate in der Leber. Aus der dem Organismus möglichst schnell entnommenen Leber des Rindes stellten Vf. die Osazone der Isomaltose und Maltose dar. Die Darst. ist mit vielen Schwierigkeiten verknüpft und mit großen Verlusten verbunden. Immerhin ist dadurch die eingebürgerte Lehre, daß es sich in dem Zucker der Leber ausschließlich um Traubenzucker handele, widerlegt und zugleich bewiesen, daß sich die Saccharifikation des Glykogens in der Leber qualitativ ganz in derselben Weise abspielt, wie in Lsgg., die mit Speichel oder pankreatischem Saft behandelt werden. Ausführliche Mitteilung wird folgen. (Centr.-Bl. f. med. Wiss. 1894. 769. 3/11.) SACHSSE.

Immanuel Munk, Beiträge zur Stoffwechsel- und Ernährungslehre. I. Die obere Grenze für den Ersatz des Nahrungseiweißes durch Leimstoffe. Aus den Verss. ergibt sich, daß man beim Hunde in einer gemischten Kost, die fast 0,6 g Eiweiß-N oder 3,7 g Eiweiß pro Körperkilo bietet, wovon knapp 3,6 g zerstört werden, volle $\frac{1}{2}$ durch Leim ersetzen kann, ohne daß, wenigstens für einige Tage, sich eine wesentliche Änderung im N-Umsatz herausstellt. Da von den in der Leimperiode gereichten 1,57 g Eiweiß-N noch 0,3 g im Körper zurückblieben, also nur 1,57—0,3 = 1,27 g Eiweiß-N zerstört sind, hat der 16,5 kg schwere Hund sich bei Zufuhr von Leim neben Kohlehydraten u. Fett mit rund 0,5 g Eiweiß per Kilo auf seinem Eiweißbestand erhalten.

II. Der Stoffverbrauch bei dem hungernden Hunde. Während man über die Verhältnisse des Gewichtsverlustes und der Eiweißabgabe hungernder Tiere durch viele Unterss. hinreichend unterrichtet ist, ist bezüglich der Ausscheidung an Mineralstoffen durch Harn und Kot bei hungernden Tieren nur wenig festgestellt. Aus Verss. an hungernden Menschen mußte Vf. den Schluß ziehen, daß im Hunger auch eine Abschmelzung der Knochen stattgefunden hat. Vf. hat nun ähnliche Beobachtungen auch an dem hungernden Hunde gemacht. Die vom Vf. bei den beiden

hungernden Menschen zweifellos nachgewiesene Tatsache von der Abschmelzung des Knochengewebes fand auch bei dem Hunde volle Bestätigung.

III. Der vermeintliche Einfluß der Kohlehydrate auf die Verwertung des Nahrungseiwisses. Die Frage wurde schon von KRAUSS zu entscheiden versucht (93. II. 540), indes erkennt Vf. nach ausführlicher Kritik diese Verss. nicht als entscheidend an u. hat selbst mit möglichst einwandfreier Methodik die Lösung der Frage in Angriff genommen. Zu den Verss. dienten Hunde, dieselben führten entgegen KRAUSS zu dem Nachweis, daß weder die Verwertung des Eiweißes bei reiner Fleischkost thatsächlich eine geringere ist, als bei gemischter kohlehydrathaltiger Kost, noch daß erhöhte Eiweißfäulnis mit geringerer Eiweißausnutzung Hand in Hand geht. Vielmehr änderte gesteigerte Eiweißfäulnis innerhalb der bei verschiedener Zus. der Nahrung vorkommenden Breiten nichts an der N-Ausnutzung und dem N-Umsatze, daher auch der eiweißsparende Einfluß der Kohlehydrate, im Einklange mit der allgemein angenommenen Auffassung, darauf zu beziehen ist, daß die Kohlehydrate durch ihre Verbrennung im Körper einen Teil des Nahrungs- oder Körpereiwisses vor dem Verbräuche schützen.

IV. Der Einfluß einmaliger oder fraktionierter Nahrungsaufnahme auf den Stoffverbrauch. Über diese Frage hat ADRIAN (93. I. 793) Versuche mitgeteilt, wonach bei fraktionierter Futtermittelaufnahme ein größerer Teil des Eiweißes zur Resorption gelangt, als wenn das Ganze auf einmal gegeben wird. Diese Schlussfolgerung ruht nach dem Vf. auf durchaus schwacher Grundlage und führten den Vf. zu dem Entschlus, eigene Verss. anzustellen, bei denen den Einwänden, die man gegen die ADRIAN'schen Verss. machen kann, Rechnung getragen ist. Für den N- oder Fleischansatz beim Hunde erwies sich dabei die einmalige Futtermittelaufnahme günstiger, als die fraktionierte. Auch das Körpergewicht war, entgegen ADRIAN, durch die fraktionierte Futtermittelaufnahme nicht zum Vorteil beeinflusst, insofern hier die Gewichtszunahme für die viertägige Periode 290 g betrug, etwa ebensoviel als bei einmaliger Fleischaufnahme (300 g). Bei fraktionierter Aufnahme von gemischter Kost stellte sich beim Hunde der Eiweißumsatz, im Gegensatz zu den Befunden beim ausschließlichen Fleischgenusse nicht höher heraus, als bei einmaliger Futtermittelaufnahme, eher sogar ein klein wenig niedriger (um 2%). Auch die Änderungen im Körpergewicht, die Resorption der Nährstoffe war in beiden Fällen so gut wie gleich.

Die Resultate beziehen sich auf den Hund, für den es leicht gewesen ist, seinem Stoff- und Kraftbedarf genügende Fleischnahrung in einer Mahlzeit aufzunehmen. Beim Menschen dagegen, dem es nicht geringe Schwierigkeiten bietet, seinen ganzen N-Bedarf und noch dazu in Form von (fettfreiem) Fleisch aufzunehmen, führt die dadurch erzeugte Überlastung des Magendarmkanals zu einer unvollständigen Verwertung des an sich vorzüglich ausnutzbaren Fleisches. Der beim Menschen auf empirischem Wege herausgebildete Brauch, die tägliche Nahrung nicht auf einmal, sondern in mindestens drei Mahlzeiten geteilt aufzunehmen, ist auch vom physiologischen Standpunkte aus zur möglichst günstigen Verwertung der Nahrung durchaus zweckmäßig zu erachten.

V. Kritisches zur Stoffwechsel- und Ernährungslehre. Vf. macht in diesem Abschnitt seines Aufsatzes Bemerkungen, die eine kritische Auseinandersetzung mit verschiedenen Autoren bezwecken. (PFLÜGER's Arch. 58. 309—408. 18/10. Berlin. Physiol. Lab. d. landw. Hochsch.)

SACHSE.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Gehe & Co., *Natriumacetat als Konservierungsmittel*. Natriumacetat wird ähnlich wie Kochsalz bei der Versendung von Fischen als Konservierungsmittel ver-

wendet. Es läßt sich leicht wieder auswaschen und verändert den Geschmack der Fische nicht. (Pharm. Ztg. 39. 281; D. Drog. Ztg. 5. 111; Viertelj. Fortschr. Chem. Nahrungsm. 9. 283.)

FROMM.

H. Thoms, Untersuchung von Konservbüchsen. An den inneren Wänden verzinnter Blechbüchsen, welche verdorbene Spargelkonserven enthielten, fand Verfasser Schwefeleisen. Das Eisen entstammte den schadhaften Büchsenwänden, der Schwefel aber nicht dem Eiweiß der Spargeln. Besondere Verss. lehrten, daß der Schwefel von dem zwischen Büchsenwand und Deckel eingelegten Gummiringe geliefert war. Es wird daher empfohlen, den Verschluss durch Gummiringe zu vermeiden. Das Verderben der Spargeln war übrigens durch ungenügende Sterilisation veranlaßt und stand mit dem Schwefeleisen nicht in Verbindung. (Ber. pharm. Ges. 4. 87; Viertelj. Fortschr. Chem. Nahrungsm. 9. 283.)

FROMM.

Friedrich Hoffmann, Eine allgemein anwendbare Methode zur Konservierung von Nahrungsmitteln. Vf. schlägt vor, die festen Nahrungsmittel in luftdichten Gefäßen zu evakuieren und dann die Gefäße mit CO_2 aus einer Bombe anzufüllen. Nach mehrmaliger Wiederholung dieser Operation sollen die Poren der Nahrungsmittel mit CO_2 gefüllt und so haltbar gemacht sein. Für flüssige Nahrungsmittel ist der CO_2 eine geringe Menge SO_2 beizumischen. (Wchschr. Brauerei 1894. 3. 323; Viertelj. Fortschr. Chem. Nahrungsm. 9. 282.)

FROMM.

Über Konservierung von Milch durch reines Sauerstoffgas. Milch, welche der Einw. von Sauerstoff bei einem Druck von 5—6 Atmosphären unterworfen wird, soll nach 14 Tagen und selbst bei 80—100° nicht gerinnen. Durch dieses Verf. soll eine Milch von natürlicher Zusammensetzung und unverändertem Aroma erzeugt werden. (Molkereiztg. 94. 14; Viertelj. Fortschr. Chem. Nahrungsm. 9. 184.)

FROMM.

Auché, Bacilläre Rotfärbung der Sardinen. Rotgefärbte Sardinen sind zu be-
anstanden, da sie gleichzeitig mit der Rotfärbung Fäulnis zeigen, obwohl der rot-
färbende Bacillus für Tauben und Hunde nicht pathogen ist. (Ztschr. Fleisch-
und Milchhyg. 94. II. 135; Viertelj. Fortschr. Chem. Nahrungsm. 9. 179.)

FROMM.

A. W. Poehl, Über den Einfluss des Salzes auf die Produkte des Einsalzens. Das Salz begünstigt die Lag. der Globuline u. führt die l. Eiweißstoffe in unl. über. Je nach seinen Beimengungen ist die Wirkung des Kochsalzes mehr oder weniger wasserentziehend und das Prod. dementsprechend mehr oder weniger zart. Gewisse Bacillen, welche Vf. in faulenden Fischen aus Astrachan findet, widerstehen selbst konz. Salzlsgg. Vf. empfiehlt Zusatz von Senföl, gegen welches jene Bacillen empfindlich sind. (Journ. med. chem. Pharm. 94. II. 57; Chem.-Ztg. 18. Rep. 131; Viertelj. Fortschr. Chem. Nahrungsm. 9. 177.)

FROMM.

Pharmazeutische Chemie.

H. Causse, Wismutnitrosacylat. β -Wismutnitrosacylat. Man l. 20 g Salicylsäure in 100 ccm Essigs. u. fügt 150 ccm dest. W. u. 15 g neutrales Wismuthydrat zu, das in 50 ccm einer gesättigten Lag. von K-Nitrat gelöst ist. Im Augenblicke der Mischung entsteht eine violette, in braun übergehende Färbung, gleichzeitig treten Gasblasen auf, die Temperatur steigt, u. die Rk. würde stürmisch werden, wenn man nicht abkühlte. Nach einiger Zeit bilden sich feine Nadeln. Kochendes W. zersetzt diese Nadeln in β -Nitrosalicylsäure u. Wismutoxyd, ihre Zus. führt auf die Formel: $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2\text{OH.CO}_2)_2\text{Bi}_2\text{H}_2\text{O}$. *Basisches Wismut- β -nitrosalicylat.* Zu 20 g Salicylsäure, die in 100 ccm Essigsäure gelöst sind, bringt man 300 ccm gesättigte K-Nitratlösung, enthaltend 30 g Wismutnitrat. Die Mischung färbt sich u. entwickelt Gas-

blasen. Man befördert die Rk. durch Erwärmung auf 40—45°, sobald die Rk. lebhaft geworden ist, läßt man sie bei gewöhnlicher Temperatur weitergehen. Schließlich erhält man ein krystallinisches Magma. Das basische Nitrosalicylat bildet kleine, citronengelbe Nadeln. Seine Formel ist $C_6H_5.NO_2.O.CO_2.BiOH.H_2O$. *Wismut-β-Nitrosalicylat* ($C_6H_5.NO_2.OH.CO_2$), $Bi_2O_3.H_2O$. Dieses Salz scheidet sich aus, wenn man die Fl., die das basische Salz gegeben hat, mit Na-Carbonat fast sättigt, so daß eine schwachsaure Reaktion bleibt. Es bildet mikroskopische Nadeln von orangeroter Farbe. Die *β-Nitrosalicylsäure*, $C_6H_5.NO_2.OH.CO_2H$, kann man durch Einw. von sd. W. auf eins der beschriebenen Salze erhalten, nachdem man die Fl. noch durch H_2S von etwas Wismut befreit hat. Die Säure krystallisiert u. schmilzt bei 227,5°. (C. r. 119. 690—93. [22/10.])

SACHSSE.

E. Utescher, Bittermandelwasser. Im Anschluß an seine jüngsten Mitteilungen (S. 676) bemerkt Vf., daß es zur Klärung der Frage von besonderer Wichtigkeit sei, folgende Fragen experimentell zu beantworten: 1. Ist Benzaldehydcyanhydrin mit Wasserdämpfen überhaupt ohne Zersetzung flüchtig? 2. Wie erklärt sich das schwankende Verhältnis zwischen Gesamtcyanwasserstoff und Gesamtbenzaldehyd? 3. In welchem genaueren Verhältnis steht der Gehalt an freiem Cyanwasserstoff zu dem Gesamtgehalt an Benzaldehyd? 4. Gibt künstlicher Benzaldehyd und Cyanwasserstoff, bezw. Benzaldehydcyanhydrin bei der Einwirkung von sd. HCl eine andere Mandelsäure, als natürliches Benzaldehydcyanhydrin? (Pharm. Post 27. 437. Hamburg.)

HEFFELMANN.

Gehe & Co., Papayotin. Papayotin oder Papain kommt im Handel verfälscht mit Pepsin vor, so daß dieses Gemenge auch in saurer Leg. Eiweiß löst, während Papayotin aus seinen Legg. durch HCl gefällt wird. (Pharm. Ztg. 39. 281; Viertelj. Fortschr. Chem. Nahrungsm. 9. 180.)

FROMM.

H. Orlow, Zur Pharmakochemie von *Chelidonium majus*. Zur Darstellung des *Chelidoxanthins* schlägt Vf. folgenden Weg ein: Der saure wss. Auszug der frischen oder getrockneten Pflanze wird mit Pikrinsäure versetzt. Es bildet sich ein Nd. von pikrinsaurem Chelidoxanthin, der gesammelt u. mit W. oder verd. A. ausgewaschen wird. Der getrocknete Nd. wird mit wss. NH_3 -Fl. bis zur Leg. der Pikrinsäure erwärmt, das Unl. in h. verd. HCl gel. und aus der Leg. durch KJ gefällt. Nach dem Auswaschen des Nd. mit W., verd. NH_3 und Ä. und Umkrystallisieren aus A. oder sd. W. erhält man ein dunkelgelbes Pulver oder braune Krystalle von bitterem Geschmack. Chelidoxanthin zers. sich größtenteils beim Erwärmen, ist l. in verd. Säuren und A., swl. in W. und unl. in Ä. Es enthält N und verhält sich wie ein Alkaloid. Die Legg. in konz. H_2SO_4 geben mit NH_4 -Vanadat rote, mit $K_2Cr_2O_7$ grüne Färbung. Die wss. Leg. liefert mit KJ einen J-freien Nd. Chelidoxanthin ist kein Glykosid. Zum Unterschied von Chelidonin und Cheliritin wird es von neutralem Chromat nicht gefällt. $Hg(NO_3)_2$ giebt einen fleischfarbenen Nd. Kryst. Salze wurden nicht erhalten. — Blühende Pflanzen enthalten am meisten Chelidoxanthin; frisches Kraut ergab 0,005—0,01%. Trockene Pflanzen enthalten weniger Chelidoxanthin und mehr Chelilysin.

Darst. des Chelilysins. Der alkal. Auszug der Pflanze wird mit Tannin oder mit einem Gemenge von HNO_3 und Phosphormolybdänsäure gefällt, der Nd. mit $PbCO_3$ oder $CaCO_3$ zers. und das salzsaure Alkaloid durch Umkrystallisieren aus W. gereinigt. Bei der Zers. trat Nikotingeruch auf. Salzsaures Chelilysin giebt weiße Ndd. mit $HgCl_2$ und $HgNO_3$ u. verwandelt sich beim Aufbewahren in ein amorphes Pulver. Die Ausbeute an Chelilysin ist viel geringer, als die des Chelidoxanthins. (Pharm. Post 27. 437—38. Ref. WILBOUSCHEWICZ.)

HEFFELMANN.

Ad. Claus, Zur Kenntnis des Loretins. Vf. wendet sich gegen einen Aufsatz

der Dtsch. med. Wchschr. 1894. Nr. 38, in welchem das Loretin als nicht ungiftig hingestellt wird, mit der Argumentation, daß „es keine ungiftige Jodverbindung gebe“. Das Loretin, die *m-Jod-o-oxychinolinanasulfosäure*, ist als Ersatz des Jodoforms vorgeschlagen worden; die von SCHINZINGER seit mehr als 1 $\frac{1}{2}$ Jahren angestellten Prüfungen haben denn auch ergeben, daß das Loretin als ein das Jodoform in jeder seiner guten Eigenschaften mindestens vollwertig ersetzendes, von den unangenehmen Eigenschaften des letzteren, namentlich von jeder intoxicativen Nebenwirk. durchaus freies Heilmittel zu bezeichnen ist. Ebenso ist in einer von SCHNAUDIGEL (Diss. München 1894) unter KLAUSSNER's Leitung ausgeführten Versuchsreihe die Ungiftigkeit des Loretins festgestellt worden. Während das Jodoform durch Abspaltung von Jod wirksam wird, so daß man z. B. bei Jodoformapplikation Jod im Harn nachweisen kann, gelingt dies beim Loretin nicht. Auf secernierende Flächen gebracht, entzieht es als Säure dem Blutserum Natron und auch vielleicht sonstige Alkalien, nie aber spaltet sich Jod ab, so daß es auch nie zur Bildung der gefährlichen Jodalbinate kommt. Auch sonstige Zerfallsprodukte des Loretins, wie Chinolin etc., werden nicht ausgeschieden. Man muß sich daher nach SCHNAUDIGEL die antiseptische Wirk. des Loretins so erklären, daß durch die Durchtränkung der Gewebe ein schlechter Nährboden entsteht, vielleicht durch Bildung von Salzen. Die feste Verkettung des Jods im Loretinmolekül erklärt die Thatsache, daß bei äußerlicher Anwendung dieses Mittels niemals eine artifizielle Dermatitis entsteht.

Vf. führt noch Beispiele aus der chirurg. Klinik von SCHINZINGER an, die zeigen, daß das Loretin völlig ungiftig ist, selbst wenn dasselbe in verhältnismäßig großen Dosen appliziert wird. (Dtsch. med. Wchschr. 1894. Nr. 38. Chem. Lab. Freiburg i. B. Sep. v. Vf.)
PROSKAUER.

Ad. Claus, Zur Kenntnis des Loretins und seiner Salze. Der Aufsatz legt die chem. Eigenschaften des Loretins dar. Dasselbe läßt sich im trockenen Zustande bis über 160° ohne Zers. erhitzen; direktes Sonnenlicht ist ebenfalls ohne Wirkung, sogar konz. H_2SO_4 beträchtliche Mengen davon ohne Jodabscheidung. W. l. bei mittlerer Temp. nicht mehr als 0,1—0,2%, die Lsg. hält sich unverändert beim Aufbewahren, wirkt desodorisierend u. kann als antiseptisches Waschw. benutzt werden. Eine solche Lösung scheidet aber bei Einw. direkten Sonnenlichtes oder beim Kochen Jod ab; in Analogie damit ist die gleiche Jodabscheidung nur bei den in W. lösl. Loretinsalzen zu beobachten. Die Alkalisalze sind ll. in W. und daher sehr unbeständig in wss. Lsg., wogegen sie in trockener Form haltbar sind; das neutrale *Calciumsalz*, das in W. unl. ist, besitzt trotzdem antiseptische Wirk., wie mehrfache Verss. bewiesen haben; das *Loretinwismut* spaltet entgegen der Angabe anderer kein Jod ab. Von den Wismutverb. gibt es ein neutrales Salz (3 Mol. Loretin durch 1 Mol. Wismuthydroxyd neutralisiert) und ein bas. Salz, in dem nur eine bas. Eigenschaft des Wismuthydroxyds durch Loretin gesättigt ist. Das erstere erhält man aus 1 Mol. Wismutnitrat in einem großen Überschuß von HNO_3 und einer 4—5%igen Lösung (3 Mol.) Loretinalkali unter Vermeidung der Erwärmung; es fällt in gelben, glänzenden Krystallnadeln aus der Lsg. heraus. Gegen W. verhält es sich wie alle Wismutsalze, es giebt so lange Säure ab, bis ein Präparat von der Zus. der bas. Verb. sich gebildet hat. Solange also das erstere noch loretinreicher ist, wird es beim Behandeln mit W. die Rkk. des freien Loretins zeigen und im Sonnenlicht Jod abgeben. Das Wismutloretin wird sich daher bei seiner äußeren Anwendung von den anderen Loretinpräparaten nicht unterscheiden. (Münch. med. Wchschr. 1894. Nr. 43. Sep. v. Vf.)

PROSKAUER.

Mineralogische und geologische Chemie.

A. Osann, *Krystallographische Untersuchung einiger neuer chilenischer Mineralien. Mit 7 Figg. auf einer Tafel.* Der inzwischen verstorbene Chemiker A. DIETZE hatte eine Reihe neuer Mineralien aus Chile chemisch untersucht (92. I. 499), während OSANN jetzt krystallographische Details beifügt.

1. *Darapskit*, $\text{NaNO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, bildet wasserhelle, tafelförmige, monokline Krystalle mit vorwaltendem (100), welche Fläche bis über 1 qcm groß wird. Die Messungen führten zu $a : b : c = 1,5258 : 1 : 0,7514$; $ac = 77^\circ 5'$. Zwillinge, auch polysynthetische nach (100), sind häufig. Die Ätzfiguren entsprechen dem monoklinen Charakter. Spaltbar ist das Mineral nach (100); D., in Chlorkohlenstoff bestimmt, übrigens wegen eingeschlossener Mutterlauge nicht sehr genau, $2,203$.

2. *Lautarit*, $\text{Ca}(\text{JO}_3)_2$, bildet hell weingelbe bis nahezu wasserhelle monokline Krystalle von prismatischem Typus, der durch (120), gewöhnlich zusammen mit (110) im Gleichgewichte entwickelt, bedingt wird. Die Konstanten wurden zu $a : b : c = 0,6331 : 1 : 0,6462$; $ac = 73^\circ 38'$ bestimmt; eine ziemlich vollkommene Spaltbarkeit geht nach (011), weniger deutliche nach (100) und (110).

3. *Dietzeit* nennt OSANN das von DIETZE analysierte, aber nicht benannte Chromojodat, $7\text{Ca}(\text{JO}_3)_2 \cdot 8\text{CaCrO}_4$. Das Salz bildet dunkelgoldgelbe, faserige u. stengelige Aggregate, selten sehr kleine Krystalle, und überzieht mit anderen, an der Luft sehr leicht zerfallenden Salzen, einen stark zersetzten, braunen Porphy. Die Messungen ergaben ein monoklines System mit $a : b : c = 1,3826 : 1 : 0,9515$; $ac = 73^\circ 25'$. Der Habitus der Krystalle ist tafelförmig nach (100). D., in Chlorkohlenstoff bestimmt, $3,698$.

4. *Blödit* bildet nach DIETZE eine über einen Fuß mächtige Schicht über dem Natronsalpeter in der Pampa del Toro. Die lose zusammengehäuften Krystalle besitzen 1—2 cm Durchmesser, sind kurzsäulenförmig, aber wegen der Rauheit der Flächen nur schlecht meßbar. (Z. Krystall. 23. 584—89. 6/11. München.) NIES.

F. Becke, *Schalenblende von Mies in Böhmen.* Die schon früher von Mies bekannte Schalenblende, die in traubigen und stalaktitischen Aggregaten Quarz und Bleiglanz überrindet, wurde auf Veranlassung des Verf. von HEINISCH nochmals analysiert; es ergab sich gegen den früher gefundenen Sb-Gehalt ein solcher von Cd, im ganzen folgende Zus.: Gangart = 1,11; Fe = 0,45; Cd = 1,02; Zn = 65,84; S = 20,23; S = 98,65. Die Differenz von 1,35% kann als O-Verlust und auf isomorphe Beimischung von Voltzin ($4\text{ZnS} \cdot \text{ZnO}$) gedeutet werden, obwohl die Faseraggregate der Blende im mikroskopischen Bilde eine durchaus gleichartige Ausbildung darboten. (TSCHERMACK's Mitt. 14. 278—99.) SAUER.

H. Baubigny, *Über den Kermesit (Antimonblende, Rotespießglaserz, Pyrostibit).* Der Vf. bemängelt die von H. ROSE (1825) bei der Analyse des genannten Minerals angewandte Methode, namentlich die Bestimmung des Sauerstoffs durch Reduktion mittels trockenen Wasserstoffs und Wägung des gebildeten Ws. , da ein geringer Gehalt von Wasserdampf in dem nicht ganz genügend getrockneten Gase eine Fehlerquelle geben müßte. Er erhielt übrigens — wie hier gleich vorgreifend konstatiert werden soll, — gleiche Resultate und bestätigte die Formel $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{O}$. Die nadel-förmigen Krystalle des Minerals (ein Fundort wird nicht angegeben: derselbe dürfte Allemont sein) liegen, mit Weißspießglanz vermennt, auf einer eisenachüssigen Bergart und wurden zunächst mechanisch von den Verunreinigungen (Weißspießglaserz und Quarz) getrennt. Von beiden Stoffen blieben aber Spuren übrig, wie die Analyse zeigte. Diese beschränkte sich auf eine sorgfältige Bestimmung des Antimons und

des Schwefels unter Berechnung des Sauerstoffs aus der Differenz, indem der Vf. zeigt, daß das Gewicht des BaSO_4 , durch welches der Gehalt an Schwefel bestimmt wurde, um volle 70% höher sein müßte, wenn nur Sb_2S_3 und nicht $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{O}$ vorhanden gewesen wäre. Da die roten Kryställchen der Antimonblende bei einer längeren Einw. von 7%iger Lsg. von Weinsäure vollkommen unzers. waren, so wird das durch Schwefelwasserstoff bestimmte Antimon, das in Lsg. gegangen war, als beigemengtes Weißspiesglaaserz in Abzug gebracht. Das dieser Vorbehandlung unterworfenen Material wurde dann mit Brom und etwas Salzsäure im zugeschmolzenen Rohre behandelt, wobei sich ein sehr geringer unl. Rückstand (Quarz) ergab, der ebenfalls in Abzug kam. Hierauf wurde Antimon durch Schwefelwasserstoff gefällt, im Kohlen-säurestrom getrocknet und als Sb_2S_3 gewogen. Die bei der Oxydation gebildete Schwefelsäure wurde als BaSO_4 bestimmt. Den Resultaten der Analyse sind in Klammern die Werte der Formel $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{O}$ beigegeben: 75,13% Sb (75%), 20,04% S (20%) und, aus der Differenz bestimmt, 4,83% O (5%). (C. r. 119. 737—40. 29/10°. Paris.) NIES.

L. Souheur, *Greenockit, Wurtzit und Smithsonit von der Grube Lüderich bei Bensberg*. Auf Klüften der aus Thonschiefer, Grauwacke und Gallium enthaltender Blende bestehenden Gangmasse findet sich *Greenockit* als erdiger Anflug u. *Wurtzit* in kleinen Krystallen, die sich u. Mikr. als hemimorph erwiesen durch nur einseitige Entwicklung von Pyramiden, die auf Grund von Abschätzungen als (5051), (4041) und (3032) bestimmt wurden. Am Wurtzit ist keine dieser Pyramiden bis jetzt bekannt, wohl aber die erste und zweite am Greenockit. Der *Smithsonit* bildet gelb bis dunkelgrün gefärbte Kryställchen der Kombination von Basis und Prisma; letzteres durch eine schiefe Streifung, die nach annähernder Abschätzung u. Mkr. als von (4045) herrührend bestimmt wurde, als ein Prisma zweiter Ordnung charakterisiert. (Z. Krystall. 23. 449—50. 6/11. Aachen. Min. Inst. d. Techn. Hochschule.) NIES.

A. Arxruni und E. Schütz, *Krystallisierte Verbindungen, gebildet beim Deaconprozefs*. Die mit dem Namen des Deaconprozesses bezeichnete Darst. des Chlors beruht darauf, daß ein heißes Gemenge von Salzsäuredämpfen und Luft in großen eisernen Cylindern mit porösen Thonkugeln, die mit Kupfersalzen getränkt sind, in Berührung gebracht wird. Dabei entstehen auf den Thonkugeln, die 3—12 Monate benutzbar sind, Krystalle, zu deren Bildung neben den Kupfersalzen die Verunreinigungen der Salzsäure (Eisenchlorid und Arsenchlorür) beitragen. Es lassen sich auf den Kugeln viererlei Neubildungen unterscheiden: die älteste, unterste Bildung ist *Eisenglanz*, dann folgt eine wenig durchscheinende, fast schwarze Substanz in nadelförmigen Krystallen, auf diese eine rote in kurzen Krystallen und als jüngste Bildung endlich eine in sehr dünnen, farblosen Tafeln krystallisierte.

1. $\text{Cu}(\text{Fe}_3)_2\text{As}_2\text{O}_{11}$. Die schwarzen, in dünnen Lagen rotbraun bis orangebraun gefärbten Krystalle sind unvollkommen und zu Messungen wenig geeignet; immerhin konnten sie als triklin bestimmt werden. Die unten unter Nr. 1 gegebene, von STAHLSCHEIDT ausgeführte Analyse ist unter Nr. 2 mit Vernachlässigung des W. und Berechnung des Chlors als Eisenchlorid korrigiert und wird auf die Formel $\text{Cu}(\text{Fe}_3)_2\text{As}_2\text{O}_{11}$ (Nr. 3) bezogen.

2. $\text{Fe}_3(\text{AsO}_4)_2$. Die braunroten Krystalle sind sehr schön und flächenreich: es konnten neun Formen bestimmt werden, über deren Winkel eine ausführliche Tabelle Auskunft giebt. Die Berechnung derselben führt zu einem monoklinen System mit $a:b:c = 0,9405 : 1 : 0,6234$; $ac = 105^\circ 10,5'$. Zur Analyse wurden Krystalle verwandt, die von den zahlreichen Einschlüssen des älteren Arsenats (Nr. 1) möglichst gereinigt waren; sie waren in einem Gemische von Salz- und Salpetersäure nur swl. unter Zurücklassung von etwas Kieselsäure. Arsen wurde als Magnesiumarsenat,

Eisen als Eisenoxyd bestimmt. Die von E. SCHUETZ gefundenen Werte (Nr. 4) stimmen gut zur Formel $\text{Fe}_2(\text{AsO}_4)_2$.

3. $\text{Fe}_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Die als jüngste Bildung zu oberst auf den Thonkugeln sitzenden dünnen Tafeln ließen sich nur optisch als zum rhombischen System gehörig bestimmen. Die von E. SCHUETZ ausgeführte chemische Unters. war durch das Auftreten der übrigen Salze als Einschlüsse erschwert. Das W. wurde auf zweierlei Weg, einmal als Glühverlust, $\text{As}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$, unter Abzug von As_2O_5 , dann im Chlorcalciumrohr bestimmt. Man fand 33,29% und 33,18%, wonach in die Analyse (Nr. 5) das Mittel eingesetzt wurde. Unter Vernachlässigung des CuO als Verunreinigung ergeben sich Werte, die auf die Formel $\text{Fe}(\text{AsO}_4) \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (Nr. 6) bezogen werden. — Die Reihenfolge der Neubildungen (zuerst die höchst oxydierten Körper) erklärt sich leicht aus dem Umstande, daß im Anfange des Prozesses mehr Luft als später in den Cylindern vorhanden ist.

	As_2O_5	As_2O_3	Fe_2O_3	CuO	H_2O	Cl	Summe
1.	52,26	—	38,00	8,77	0,17	0,73	99,93
2.	52,26	—	37,03	8,77	—	—	98,06
3.	52,49	—	36,51	9,06	—	—	98,06
4.	—	55,91	43,82	—	—	—	99,73
5.	—	35,45	30,31	1,61	33,18	—	100,55
6.	—	36,41	29,43	—	33,10	—	98,94

(Z. Krystall. **23**. 529—35. 6/11. Aachen. Min. Inst. d. techn. Hochsch.) NIES.

K. Thaddéeff, *Optische Beobachtungen am Topas*. Die Messungen wurden in Methylenjodid ausgeführt, als der einzigen Fl., in der aus Platten senkrecht zur zweiten Mittellinie die Axen noch austraten. Aus den beobachteten H_a und E wurde $2V_a$ nach DES CLOIZEAUX' Formel $\tan V_a = \sin H_a / \sin H_e$ berechnet. Korrekturen wegen Temperaturschwankungen anzubringen, erwiesen sich überflüssig, da, wie schon frühere Forscher bewiesen hatten, die Änderung des optischen Axenwinkels bei Zunahme der Temperatur für Topas unbedeutend ist, und sich zudem die Messungen sämtlich zwischen 15° und 25° Zimmertemperatur abspielten. Als allgemeines Resultat läßt sich angeben, daß der Axenwinkel bei Topasen verschiedener Fundorte verschieden ist, dagegen wurden für einen und denselben Fundort so geringe Differenzen gefunden, daß die in der unten verzeichneten Tabelle aufgeführten Mittelwerte als für den Fundort charakteristisch betrachtet werden können. Vf. untersuchte Topase von den Ilménbergen (Südural), von Adun-Tschalon (Ostaibirien) und dem Schneckenstein:

	$2 V_a \text{ Li}$	$2 V_a \text{ Na}$	$2 V_a \text{ Ti}$
Ilméngebirge	$65^\circ 52'$	$55^\circ 35'$	$65^\circ 17'$
Adun-Tschalon	$64^\circ 54'$	$64^\circ 45'$	$64^\circ 25'$
Schneckenstein	$63^\circ 14'$	$62^\circ 59'$	$62^\circ 50'$

(Z. Krystall. **23**. 536—44. 6/11. Aachen. Min. Inst. d. techn. Hochsch.) NIES.

L. Souheur, *Kupferkies von der Grube Victoria bei Burgholdinghausen (Kreis Siegen)*. Unterdevonische, aus Thonschiefer, Grauwackenschiefer und Grauwacke bestehende Schichten werden von Gängen durchschnitten, deren Ausfüllungsmaterial aus Schieferthon, Grauwacke, Quarz, Schwerspat, Talk, Eisenspat, Bleiglanz, Kupferkies, Buntkupfererz, Eisenkies, Fahlerz und mit sericitischem Materiale umhüllten Grauwackenbruchstücken besteht. Der „eiserne Hut“ birgt als Produkte der Zers. Brauneisenstein, verschiedene Manganoxyde, Weißbleierz, Bleivitriol und selten Schwefel in kleinen undeutlichen Krystallen auf mulmigem Bleiglanz. Die zu

Messungen vorzüglich geeigneten Kupferkieskrystalle fanden sich neben Eisenspat- u. Eisenkieskrystallen in Drusen meistens des Quarzes, gelegentlich auch des Kupferkieses. Mehrere Stufen zeigten eine silbergraue Farbe, offenbar infolge eines sehr dünnen Überzuges, der übrigens der Fähigkeit der Flächen, gute Reflexe zu liefern, keinen Eintrag thut. Da eine von THADDÉEFF ausgeführte Analyse Blei, aber kein Antimon in dem Überzug nachwies, und außerdem auf einzelnen der bedeckten Flächen sich rechtwinkelig schneidende Zickzacklinien beobachtet wurden, ist das überziehende Mineral wohl Bleiglanz und nicht, wie aus sonstigen Fällen geschlossen werden könnte, Fahlerz. Über die gemessenen, mit dem von DANA angegebenen Axenverhältnisse $1:0,98525$ verglichenen Winkel giebt eine ausführliche Tabelle Auskunft; zwei eine Riefung auf den Flächen des Sphenoids (111) oder ($\bar{1}\bar{1}$) parallel der Kante (111)/(201) bedingende Skalenoeder werden als (312) und (534) bestimmt; sie sind für Kupferkies neu. Eine strikte Entscheidung, ob es sich bei diesen oder den übrigen Hemiëdern um positive oder negative handelt, ist undurchführbar, da keines der ausschließlic als positiv oder negativ bekannten Skalenoeder an den gemessenen Krystallen auftritt. (Z. Krystall. 23. 545—47. 6/11. Aachen. Min. Inst. d. techn. Hochschule.) NIES.

E. Haefele, Über Andalusit vom Pitzthale in Tirol. Neben dem wohl bekannten Vorkommen von Tiroler Andalusit von Lisens im Sellrainthale werden in der Litteratur auch das Langtaufener, Stubeier und Pitzthal als Fundorte angegeben, letztere beiden aber auch bezweifelt. Vf. berichtet nun, daß STOTTER schon 1859 bei St. Leonhardt im Pitzthale Andalusite gefunden hat, aber nur auf sekundärer Lagerstätte. Die primäre zu entdecken, ist erst CATHEIN 1891 gelungen, und das betreffende Material bildet den Gegenstand der Unters. Vfs. Der Andalusit findet sich in ringsum entwickelten Individuen oder Krystallgruppen in dem Glimmerschiefer konkordant eingelagerten Quarzlinsen, niemals in Gängen und Adern, und zwar gilt dies nicht nur von dem Pitzthaler Vorkommen, sondern auch (trotz gegenteiligen Litteraturangaben) vom Lisenser Vorkommen. Der Glimmerschiefer besteht aus Biotit, Muscovit und Quarz als wesentlichen Bestandteilen, Feldspat (Periklin) Granat und Eisenkies als accessorischen. In den Quarzlinsen wiederholen sich diese Gemengteile, jedoch in größeren Dimensionen der Individuen. Neben dem Andalusit kommt noch Buchholzit und weißer Diathen (Rhätit) in den Quarzlinsen vor. Die Andalusitkrystalle, die zum Teil sehr klein, zum Teil bis zu 15 cm groß sind, zeigen einen sehr großen Flächenreichtum: unter sämtlichen am Andalusit bekannten Formen fehlen am Pitzer Vorkommen nur drei, (010), (120) und (031), während als neue (320), (032), (054), (013) und (112) beobachtet wurden. Die Messungen, die wegen des geringen Reflexes der Flächen nur mittels des Anlegegoniometers ausgeführt werden konnten, bezieht Vf. auf das von v. KOKSCHAROW angenommene Axenverhältnis $a:b:c = 0,98623:1:0,702454$. Zwillungsbildungen wurden nicht beobachtet, wohl aber parallele Verwachsungen. Pleochroismus ist deutlich vorhanden: nach der a-Axe weißrötliche, nach der b-Axe blaßgelbe, nach der c-Axe fast karminrote Farben. Eine namentlich auf Farbenunterschieden eines dunkleren Kernes und einer helleren Rinde beruhende Zonenstruktur ist auf isomorphe Umwachsung zurückzuführen, da die Spaltungsrichtung für Kern und Hülle dieselbe ist.

Ausführlich werden die Umwandlungen des Andalusits besprochen. Die gewöhnlich als aus Speckstein bestehend beschriebenen Pseudomorphosen ergaben sich als echte Verglimmerungen, indem bis zum vollständigen Verschwinden jeder Andalusitsubstanz Gemenge von Muscovit, Chlorit u. vielleicht Kaolin (Nakrit) entstehen. Was dagegen gewöhnlich als „Verglimmerung“ bezeichnet wird, das ist nach Vf. (u. zwar gilt dieses nicht nur vom Pitzer Vorkommen, sondern auch von den übrigen Tiroler) vielmehr eine Durch- und Überwachsung des Andalusits mit Glimmer, ohne

daß ein Pseudomorphosenprozeß vorläge. Als weitere Einschlüsse kommen im Andalusit außer Magnet Eisen noch blaue Disthene vor. Endlich wurde der Begleiter des Andalusits, der *Buchholzit* (*Faserkiesel, Fibrolith*) u. Mk. untersucht u. als ein Gemenge von Sillimanit und Quarz erkannt. (Z. Krystall. 23. 551—64. 6/11. Innsbruck. Min.-petr. Inst. d. Univ.) NIES.

L. J. Igelström, *Mineralogische Notizen*. 1. *Lindesit* kommt in 3 bis 4 zu 2 cm großen, vermutlich monoklinen oder triklinen Krystallen auf der Grube Glakärn, Kirchspeer Linde, Gouvernement Oerebro, eingewachsen in Orthoklas oder Rhodonit, gelegentlich auch in Jacobseit vor. Die Analyse (Nr. 1) der Krystalle, die übrigens durch mikroskopische Einlagerungen von Orthoklas stark verunreinigt sind, bezieht Vf. auf die Formel $R_2R_2Si_4O_{14}$, nachdem ihm besondere Proben ergeben hatten, daß alles Eisen als Fe_2O_3 und alles Mangan als MnO vorhanden ist. Zum Vergleich zieht er eine von R. MAUZELIUS ausgeführte Analyse (Nr. 2) eines von H. SJOEGREN als *Urbanit* beschriebenen, dem braunen Schefferit von Långban sehr ähnlichen Mineralen an und ist geneigt, beide Mineralien für identisch zu halten. Dies vorausgesetzt, plädiert er für die Priorität des von ihm dem Minerale beigelegten Namen Lindesit, weil er dasselbe, freilich ohne es richtig zu deuten, schon 1870 aufgefunden habe, auch vor mehreren Jahren eine bis jetzt noch nicht veröffentlichte Beschreibung der Stockholmer Akademie eingereicht habe — Erwägungen, die freilich nach dem gewöhnlichen Brauche hinsichtlich der Priorität einer Entdeckung nicht stichhaltig sind.

	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	MnO	FeO	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O
1.	48,37	21,92	2,47	10,97	—	5,76	3,49	6,12	—	0,90
2.	51,61	27,24	0,74	1,73	0,54	4,90	2,95	10,59	0,36	0,90

Summen: 1. = 100; 2. = 101,56.

2. *Pyrrhoarsenit* hatte der Vf. 1886 auf der Sjögrube, Kirchspeer Grythyttan, entdeckt und damals von A. G. HOEGBOM (Nr. 1 und 2) analysieren lassen. Jetzt liefert er selbst eine Analyse (Nr. 3) des in einem Gemenge von Rhodonit, Schwespat und Kalkspat in derben Lagen von gelber Farbe vorkommenden Mineralen. Das zur Unters. verwendete Material enthielt mehr denn 50% Verunreinigung (fein beigemengten Rhodonit, der zum Teil beim Lösen zers. wurde und dadurch den Mangangehalt erhöhte, und Schwespat), auch glaubt der Vf., daß der Gehalt an As_2O_3 zu niedrig ausgefallen ist, und rechnet dementsprechend das Defizit an 100 als As_4O_6 . Trotz diesen Korrekturen wird das durch die Formel $R^4_4As_4O_{16}$, die der Vf. annimmt, geforderte Verhältnis zwischen den Elementen nur sehr annähernd erreicht. Ein Vergleich mit FLINK's Analyse des krystallisierten *Berzelits* von Långban macht übrigens den Vf. geneigt, den *Pyrrhoarsenit* nur als eine mangareiche Varietät des *Berzelits*, also als *Manganberzelit* zu betrachten.

	As ₂ O ₃	Sb ₂ O ₃	MgO	CaO	MnO	FeO	BaSO ₄	CO ₂	Summe
1.	50,92	2,60	3,50	18,35	19,18	Spur	3,96	1,27	99,78
2.	53,39	2,90	7,53	18,54	14,12	—	1,36	1,58	99,42
3.	52,74	—	3,33	15,55	23,38	Spur	—	—	100.

(Z. Krystall. 23. 590—93. 6/11. Sunemo, Schweden.)

NIES.

F. Gonnard, *Über die Altersbezüge zwischen dem Basalt und dem Phonolith des Suc d'Araules (Departement Haute Loire)*. Während früher für den Basalt der genannten Gegend allgemein eine spätere Eruptionzeit angenommen wurde, als für den Phonolith, hatte BOULE (1892) vielmehr den Phonolith für das jüngere Gestein erklärt. GONNARD bringt unter ausführlicher Schilderung der Lagerungsverhältnisse weitere Beweise für BOULE's Ansicht bei. Namentlich sprechen nach ihm die Erscheinungen eines Metamorphismus dafür, die als Verrieselung angelagerter Thone

und als Zeolithisierung des Basaltes auftreten. Da sie auf Einw. von Mineralwasser im Gefolge einer Eruption zurückzuführen sein dürften, so muß das metamorphosierte Gestein vorhanden gewesen sein, als diese Eruption eintrat, was also für ein höheres Alter des zeolithführenden Basaltes spricht, während an die Phonolitheruption die Mineralquellbildung geknüpft war. (C. r. 119. 756—58. 29/10.* Paris.) NIES.

Analytische Chemie.

W. Schäfer, Über Darstellung von Lackmustinktur. Würfellaackmus wird in einem Perkulator mit dest. W. erschöpft, der Auszug auf das Gewicht des angewandten Lackmus eingedampft, mit dem dreifachen Gewicht 90%igem A. versetzt und mit HCl stark angesäuert. Nach zweitägigem Stehen wird das abgesechiedene Azolitmin abfiltriert, mit angesäuertem h. W. ausgewaschen, bis die ablaufende Fl. durch NH_3 rein blau wird, dann durch das $3\frac{1}{2}$ -fache Gewicht des angewandten Lackmus an dest. W. unter Zusatz einiger Tropfen NH_3 in Lsg. gebracht u. diese Lsg. nach genauer Neutralisation zur besseren Haltbarkeit mit 10% A. versetzt. (Apoth.-Ztg. 9. 839.) SCHMITZ-DUMONT.

K. Eriksson, Bürette für Titrierzwecke. Die obere Mündung der Bürette (Fig. 81) ist durch Kork *a* geschlossen u. der Kork von dem einen Ende der doppelt knieförmig gebogenen Glasröhre durchbohrt, über deren anderes Ende Schlauch *c* geschoben ist, der mit dem T-förmigen Glasrohr *c* verbunden wird. Der seitliche Schenkel des T-Stückes geht in das kurze Gummirohr *d* aus, das einen Quetschhahn trägt. Der andere Schenkel ist durch Schlauchstück mit dem Glasrohrwinkel *e* verbunden, dessen kurzer aufwärts gebogener Schenkel bis auf eine sehr feine Öffnung an der Spitze zugeblasen ist. Auf diese Öffnung drückt Kork *f*, der von der Feder *h* beeinflusst wird, die mittels Schraube *g* verstellbar ist. Der Stift *i* an der Feder *h*, der das untere Ende von *h* durchbohrt, dient als Führung. — Man füllt die Bürette, indem man durch *d* Luft aus-saugt, während *e* durch den Kork geschlossen ist. Nachdem die Bürette unzureichend gefüllt ist, schließt man *d*. Die Bürette, die in der Doppelklammer *k* ruht, wird nun gehoben u. im Stativ *p* durch Schraube *m* festgestellt. Das verstellbare Ringstück *o* wird so eingestellt, daß die Bürettenspitze bis zur gewünschten Höhe in die in der Flasche befindliche Lsg. eintaucht. Je nach Stellung von Schraube *g* kann man größere oder geringere Mengen der Titrierflüssigkeit auf einmal oder in Intervallen austreten lassen, während man beide Hände frei hat. (Teknisk Tidkrift; Z. angew. Ch. 1894. 653.) HEFELM.

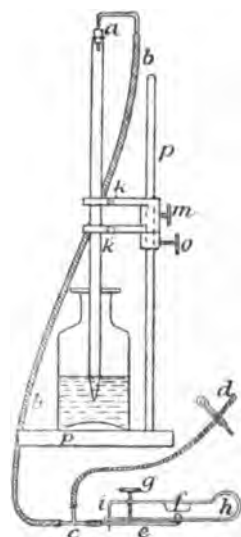


Fig. 81.

H. Moreigne, Bestimmung des Gesamtschwefels im Harn. Vf. schm. den Rückstand von 50 ccm Harn mit 4 Tln. K-Nitrat und 1 Tl. Na-Carbonat. Die Operation wird gewöhnlich in einem Silbertiegel vorgenommen, aber die Anwendung eines solchen hat manche Unbequemlichkeiten, abgesehen davon, daß ein Silbertiegel von dem nötigen Umfange teuer ist und in manchen klinischen Laboratorien fehlt. Der Tiegel wird angegriffen, die Gasentwicklung während der Schmelze ist kaum zu bezähmen und droht mit Verlusten durch Verspritzen, wahrscheinlich weil die gute Wärmeleitfähigkeit des Metalls die Wärme rasch gleichmäßig durch die ganze schm. M. verteilt.

Man muß also die Schmelzung fortwährend vorsichtig überwachen. Ein Porzellantiegel läßt eine viel regelmäßigere Schmelzung zu, wobei man das allzustarke Aufschäumen vermeidet, wahrscheinlich weil er die Wärme weniger gut leitet. Vf. wandte zu seinen Schmelzversuchen Tiegel aus Berliner, sächsischem und Bayeux-Porzellan an. Die Tiegel aus Berliner und sächsischem Porzellan springen sämtlich, nicht während der Schmelzung, sondern während der Abkühlung durch die Zusammenziehung der geschmolzenen M. Vf. ersetzte nun in dem Gemisch das K-Nitrat durch die äquivalente Menge Na-Nitrat, und nun sprang kein Tiegel mehr. Die Tiegel von Bayeux-Porzellan widerstanden meist, wahrscheinlich weil ihre enorm dicken Wandungen besser mechanisch widerstanden. Vf. teilt diese Thatsachen mit, ohne sie erklären zu wollen. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] 11. 975—77. 5/10.) SACHSE.

H. Moreigne, Bestimmung des Gesamtstickstoffs im Harne. PETIT u. MOSFET haben (93. I. 856) empfohlen, zur N-Bestimmung die Substanz mit rauchender Schwefelsäure und etwas Quecksilber in Ammoniaksalz zu verwandeln, dann mit Natronlauge fast zu neutralisieren, von dem dabei entstehenden weißlichen Nd. abzufiltrieren und schließlich den N mit Hypobromid zu entwickeln und zu messen. Dieser Nd. fällt etwas reichlicher oder weniger reichlich aus, u. zwar schwankt seine Menge mit der des angewandten Quecksilbers. Vf. hat sich nun überzeugt, daß die erhaltene N-Menge bei derselben Substanz nicht immer dieselbe war, sondern sich änderte, je nachdem man die Lsg., wie angegeben, filtrierte oder den weißlichen Nd. in derselben während der Behandl. mit dem Hypobromit in Berührung ließe. Bei filtrierter Fl. erhält man etwas kleinere Resultate, als bei nicht filtrierter. Bei nicht filtrierter Lösung erhält man wieder bei längerer Einw. des Hypobromits etwas mehr N, als bei kürzerer Einw. Daraus folgt, daß dieser weißliche Nd. N-haltig sein muß, und daß dieser N sich durch das Hypobromit ebenfalls langsam entwickelt.

Vf. hat nun diesen Nd. analysiert, u. dabei stellte sich heraus, daß derselbe *Tetramercurammoniumsulfat* besteht. Auch das Filtrat von diesem Nd. enthält Quecksilber, denn wenn man dasselbe mit HCl ansäuert und dann H_2S einleitet, erhält man einen Nd. von Schwefelquecksilber. Es folgt also aus alledem, daß die Anwendung des Quecksilbers bei der KJELDAHL'schen Methode, um die Oxydation zu beschleunigen, ungenaue Resultate giebt, wenn man den N volumetrisch mit Hypobromit bestimmen will. Man muß das Quecksilber weglassen, die Verbrennung braucht allerdings dann ungefähr die doppelte Zeit, wie mit Anwendung von Hg. Wenn aber einmal der anfangs entstehende Schaum gefallen ist, erfordert sie ebensovienig eine Überwachung als bei Anwendung von Hg. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] 11. 959—75. 5/10.) SACHSE.

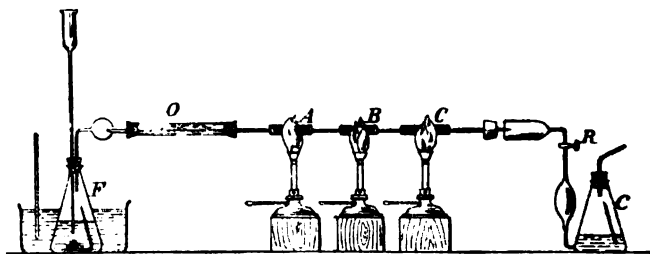


Fig. 82.

Ernest Barillot, Nachweisung von Arsen. Vf. empfiehlt die in Fig. 82 dargestellte Anordnung des MARCH'Schen Apparates. Das Arsen setzt sich, wenn die Entw. gut reguliert ist, fast vollständig in A ab. Geht dieselbe zu rasch, so erhält

man auch in *B* einen Anflug und noch seltener auch in *C*. Tritt weder in *B*, noch in *C* ein Anflug auf, so ist man sicher, daß man keinen Verlust an Arsen hat. Zur Vorsicht läßt man das austretende Gas durch eine Lsg. von neutralem Silbersulfat streichen. Nachdem der Apparat so lange funktioniert hat, daß man die Entw. von Arsenwasserstoff für beendet hält, erhitzt man nicht mehr *A*, sondern *B*. War die Voraussetzung richtig, so darf sich nun natürlich kein Anflug mehr zeigen. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] 11. 958—59. 5/10.) SACHSSE.

Walter G. M. Millan, *Zwei neue Apparate zur kolorimetrischen Kohlenstoffbestimmung*. (Mit vier Abb.) Der erste Apparat besteht aus zwei gleich weiten Glasröhren, welche die Form von Probiergläsern haben und mit übereinstimmender Teilung versehen sind, deren Nullstrich sich etwas über dem Boden befindet. Unterhalb des Nullstriches ist das zweite Rohr mit einem weiteren, gleich langen Rohr verbunden, in dem sich ein verstellbarer Glaskolben befindet. Alle drei Rohre sind dicht neben einander in einem Holzständer aufgestellt, dessen aus weißem, undurchsichtigem Glase bestehende Rückwand das Licht reflektiert. In die ersten beiden Röhren sind am Boden zwei gleich große, pilzförmige Pfropfen von weißem Glase so eingelassen, daß ihre flachen Knöpfe in gleichem Niveau mit dem Nullstrich der Skala stehen. Diese Knöpfe vertreten die weiße Scheibe an RIDSDALE's u. STEAD's Kolorimeter. — Beim zweiten Apparat erhält der innen geschwärzte Kasten nur von unten durch einen im Boden befindlichen Längsschlitz Licht. Der Fehler der Apparate mit innerer Scheibe, wie der erste Apparat, ist also vermieden. Das Licht wird durch einen undurchsichtigen weißen Reflektor geliefert. Im übrigen ist auch hier ein doppeltes Rohrsystem vorhanden. — Die Resultate bei beiden Apparaten sind nach den Beleganalysen recht gut. (Z. angew. Ch. 1894. 646—48. (Iron a. Steele Inst. London.*).) HEFELMANN.

R. Zsigmondy, *Über die Untersuchung u. das Verhalten von Cement. B. Arbeiten von theoretischem Interesse*. Wir heben aus diesem Sammelartikel in Folgendem das Wichtigste hervor: Le Chatelier (Annales des mines 1892. Thonind.-Ztg. 1892. 1032) bespricht die *Zus. hydraulischer Bindemittel*. Das Erhärten des Gipses wird bedingt durch Wasseraufnahme und darauffolgende Krystallisation der schwerer löslichen Verb. $2\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Die größere Löslichkeit des wasserfreien Gipses gegenüber dem wasserhaltigen ist das wesentliche Moment für das Erhärten. Darum erhärtet auch der Gips schneller als Calciumaluminat und -silikat. Durch Zusatz von Stoffen, welche das Lösen erleichtern, kann man demnach das „Abbinden“ beschleunigen.

Das Festwerden des Luftmörtels ist zunächst ein mechanisches Austrocknen; die Festigkeit und Widerstandsfähigkeit wird durch Kohlensäureabsorption aus der Luft bedingt. Die Ursache des „Treibens“ ist fast ausschließlich die Gegenwart von freiem Kalk. Von den verschiedenen Kalksilikaten kommt als wesentlicher Bestandteil des Cementes nur die Verb. $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ in Betracht, welche die technisch wertvollen Eigenschaften des Portlandcements bedingt. Während sich die Silikate $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ und $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ durch direktes Zusammenschmelzen erhalten lassen, wird das eigentliche Cementsilikat nur auf Umwegen aus dem Chlorosilikat, $2\text{CaO} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot \text{SiO}_2$, durch Zersetzen desselben mit Wasserdampf bei 450° gewonnen. Die Verb. $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ wandelt sich beim Erstarren unter Zerfall in eine andere Modifikation um; auf ihre Gegenwart ist der manchmal beobachtete Zerfall heifs aus dem Ofen gezogener Cementklumpen zurückzuführen.

Von Kalk-Thonerdeverb. sind dargestellt worden: $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $3\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ u. $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$; sie erhärten fast ebenso schnell, wie Gips, die Hydrate sind jedoch wenig beständig und zersetzen sich mit W. bei 100° . Kalkferrate treiben beim Anmachen mit W., löschen ab und erhärten nicht. Von Doppelsilikaten und Silicoaluminaten können nur die stärker basischen im Cement vorkommen. Dünnschliffe

aus Portlandcementklinker zeigen doppeltbrechende, scheinbar reguläre Krystalle von $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, welche in eine braungelbe, stärker doppeltbrechende Masse eingebettet sind, welche aus Calciumferroaluminat bestehen soll. Auch die Silikate $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ u. $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ sind wahrscheinlich vorhanden. Abgebundener Cement zeigt hexagonale Blättchen von Calciumhydroxyd, ferner Nadeln der Verb. $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$. Die Erhärtung des Cementes geht dementsprechend nach der Rk.



vor sich. Daneben scheint sich noch ein basisches Kalkaluminat, $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, zu bilden. Dasselbe kann nur bei Gegenwart von überschüssigem Kalk bestehen u. übt vielleicht einen Einfluss auf die Schnelligkeit des Abbindens aus. Für die obere

Grenze des Kalkgehaltes stellt LE CHATELIER die Formel $\frac{\text{CaO} \cdot \text{MgO}}{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3} \leq 3$ auf.

B. Kosmann spricht sich auf Grund von theoretischer Erwägungen abfällig über die eben besprochene Arbeit von LE CHATELIER aus (Thonind.-Ztg. 1893. 1140 und 1170).

Erdmenger (vgl. 93. II. 954) hebt vor allem den problematischen Wert einer chemischen *Konstitutionsformel für Cemente* hervor u. wendet sich gegen KOSMANN'S Behauptung, mit dem Besprengen zerrieselnder Portlandcementklinker sei eine Qualitätsverschlechterung derselben verbunden. Die Wirkung dieses Mittels bestehe nicht in einer Hydratbildung, sondern einfach in einer plötzlichen Temperaturerniedrigung. Im Einverständnis mit KOSMANN glaubt ERDMENGER, daß der Zerfall der Verb. $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (s. oben unter LE CHATELIER) einfach durch eine Art Überhitzung zu erklären sei (Thonind.-Ztg. 1893. 1279. 1342). — Hierzu bemerkt der Vf. der vorliegenden zusammenfassenden Übersicht, die Annahme, fertiger Portlandcement sei eine einheitliche Verb., sei unhaltbar, man habe es vielmehr mit einem Gemisch von verschiedenen Silikaten und vielleicht Aluminaten zu thun, welche, wie man es beim Glase annimmt, mit einander verschmolzen, versintert oder in einander gelöst seien. Die Aufstellung von Konstitutionsformeln sei daher nicht am Platze. Das Zerrieseln mancher Portlandcementklinker beruhe auf einer Veränderung der Cementmasse selbst, die, an ein bestimmtes Temperaturintervall gebunden, einige Zeit für sich in Anspruch nimmt. Die Wirkung des kalten Wasserstrahles sei darauf zurückzuführen, daß er die an die betreffende Übergangstemperatur gebundene, langsam verlaufende Rk. auf ein Zeitminimum beschränkt und damit unterdrückt. Über den Vorgang des Zerrieselns selbst lassen sich nur Vermutungen äußern; vielleicht beruht derselbe auf dem Bestreben irgend einer neugebildeten Verb., aus der bereits erstarrten Klinkermasse auszufallen, ähnlich wie mit Kadmiumsulfid übersättigte Gläser beim Erstarren plötzlich zerfallen, eine Folge der Tendenz des Sulfids, aus dem ihm unbequemeren Lösungsmittel auszufallen. Ob die innere Veränderung, welche sich bei manchen Portlandcementen im Zerrieseln äußert, gleichzeitig von Wärmeentwicklung begleitet ist, darüber würde eine kalorimetrische Unters. Aufschluß geben.

H. Geyer hat gefunden, daß das Verhältnis $\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3}$ von wesentlichem Einfluss auf das „Anziehen“ der Cemente ist (Thonind.-Ztg. 1894. 280).

W. Michaelis hat interessante Mitteilungen über *geschmolzenen Cement* veröffentlicht (Thonind.-Ztg. 1892. 403. 1893. 1254). Es wird darin der bis dahin herrschenden Ansicht entgegen gezeigt, daß eine vollkommene Schmelzung der Portlandcementmasse keineswegs der Güte des Cementes nachteilig ist, daß im Gegenteil der mit oxydierender Flamme geschmolzene Cement ganz vorzügliche Eigenschaften besitzt. Geschmolzener Cement mit dem Verhältnis 1 Silikat zu 2,4 Kalk verhält sich

wie allerbesten, gesinterter Portlandcement, gesinterter Cement derselben Zus. giebt schon zu Volumänderungen Veranlassung. Bemerkungen zu einem Teile der Ausführungen von MICHAELIS von B. Blomel finden sich in Thonind.-Ztg. 1892. 507.

Eine kritische Besprechung verschiedener Arbeiten englischer Autoren über *Totbrennen von Cement* s. Thonind.-Ztg. 1893. 211. Hewitt ist der Ansicht, der totgebrannte Cement sei eine allotrope Modifikation des normalen und entstehe durch Überhitzung; dieser Schluss wird aus der gleichen chemischen Zusammensetzung eines normalen und eines vermeintlich totgebrannten Cementes gezogen. Dem gegenüber werden in Thonind.-Ztg. 1893. 211. folgende Sätze aufgestellt: 1. Cement idealer (? der Ref.) Komposition kann nicht totgebrannt werden. 2. Cement wird totgebrannt a. infolge des Eindringens von nicht hineingehörigen Sauerstoffsäuren; b. entweder durch Verdrängung der Thonerde aus der Verb. mit Kalk durch Kieselsäure oder infolge der Verdrängung der Kieselsäure ihrerseits bei noch höherer Temperatur durch das allmähliche Anwachsen der sauren Eigenschaften der Thonerde und des Eisenoxys und die daraus folgende Bildung von Dicalciumsilikat und damit des „Zerfallens“ (vgl. LE CHATELLIER). Hauenschild führt als wirksames Mittel gegen das Totbrennen das Aufstreuen von Kalkstaub auf die geformte Rohmasse an. (Thonind.-Ztg. 1893. 202.) — A. G. Höglom faud in einer zu einer basaltartigen Masse zusammengeschmolzenen, völlig unbrauchbaren Beschickung eines Cementbrennofens mikroskopische Krystalle von Melilith in einer glasigen Grundsubstanz. Das abweichende Verhalten des von MICHAELIS geschmolzenen Cementes ist wahrscheinlich durch schnelles Erkalten desselben zu erklären. (DINGL. Pol. J. 294. 114—19.)

MEYER.

M. Glasenapp, *Über eine Fehlerquelle bei der Bestimmung des Fuselöls im Spiritus nach dem Roeseschen Verfahren*. Vorbedingung für das Gelingen der Bestimmung ist sorgfältige Reinigung des Schüttelapparates, welche am besten durch einatündige Behandlung desselben mit konz. H_2SO_4 erreicht wird. Wenn der zu untersuchende Sprit ferner CO_2 -haltig ist, so nimmt das mit demselben geschüttelte Chlf. CO_2 auf und vergrößert dadurch sein Volum. (Ztschr. Spiritind. 17. 169; Viertelj. Fortschr. Chem. Nahrungsm. 9. 262.)

FROMM.

V. di Vetere, *Erkennung und Bestimmung des Ricinusöles in verfälschtem Olivenöl*. 10 ccm des zu untersuchenden Öles werden mit 5 ccm HCl (D. 1,186) in einem in $\frac{1}{10}$ ccm geteilten Reagensglase geschüttelt. Bei Mischungen von Oliven- oder einem Samenöl mit Ricinusöl teilt sich die Fl. nach längerem Stehen in drei Schichten, deren untere aus HCl , deren obere aus Olivenöl, und deren mittlere aus Ricinusöl besteht. Die Größe der mittleren Schicht giebt annähernd die Menge des zugesetzten Ricinusöles an. (Selmi. 1894. 4. 48; Chem.-Ztg. 18. 107; Viertelj. Fortschr. Chem. Nahrungsm. 9. 201—2.)

FROMM.

O. Braithwaite, *Milchzucker*. Vf. empfiehlt, bei der Prüfung des Milchzuckers auf dessen Aschengehalt Rücksicht zu nehmen und Präparate, die mehr als 0,25% Asche enthalten, zu beanstanden, da solche Präparate im Handel vorkommen, die, obwohl sie den Anforderungen der Pharmakopöen entsprechen, die Milch gerinnen machen u. daher zur Kinderernährung untauglich sind. Der hohe Gehalt an Asche, welche in den untersuchten Fällen meist aus Magnesia bestand, wird auf den Gebrauch von Magnesiumsalzen bei der Neutralisation der Molken zurückgeführt. (Amer. Journ. Transact. 24. 853; Chem.-Ztg. Rep. 18. 11; Viertelj. Fortschr. Chem. Nahrungsm. 9. 191.)

FROMM.

C. Killing, *Eine einfache Methode zur Untersuchung von Butter auf fremde Fette*. Das Verfahren ist ein viskosimetrisches und bedient sich eines Apparates, der

auch für kleine Mengen flüssiger Fette scharfe Resultate liefern soll. Der Apparat (Fig. 83) hat folgende Konstruktion: Die untere Öffnung eines weiten Glascylinders *C* ist durch einen Gummistopfen verschlossen, durch dessen Bohrung ein Röhrchen *R* geht. Dieses stützt die Pipette *G* von 50 ccm Inhalt, deren untere Öffnung 1 mm weit ist, die ferner oben einen Hahn *H* und im Bauche ein eingeschliffenes Thermometer *T* trägt. Kurz unter und über dem Bauche, sowie in etwa 10 ccm Entfernung von letzterem sind Marken angebracht. *G* und *R* sind aufeinander eingeschliffen. Der Cylinder *C* ist oben lose durch zwei Korkhälften *K* verschlossen, von denen die eine das Thermometer *T'* hält. Der ganze Apparat wird durch Klammer und Stativ *S* festgehalten; *B* ist ein Becherglas. — Als Einheit gilt die Ausflußzeit von Wasser bei 20°; für Butteruntersuchungen wird die Temperatur von 4° vorgeschrieben.

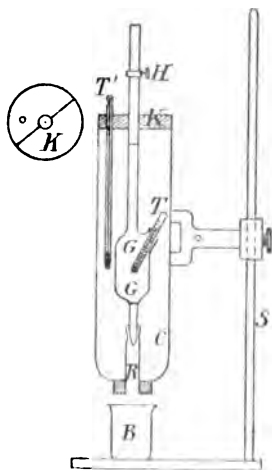


Fig. 83.

Ausführung: Die lose aufgelegten Korkhälften mit dem Thermometer *T'* werden entfernt und das Gefäß *G* herausgezogen und aus diesem das Thermometer *T*. 60 ccm filtriertes Butterfett, das bei 50 bis 60° ausgeschmolzen ist, werden im Trockenschrank bereit gehalten. Andererseits erhitzt man in einem Topf mit Ausguß 1,5 l Wasser auf 43°, wobei man mit dem Thermometer *T'* rührt. Ist die Temperatur von 43° erreicht, so entfernt man die Flamme. Das geschmolzene Butterfett wird jetzt durch öfteres Eintauchen des Becherglases in k. W. und fortwährendes Rühren mit dem Thermometer *T* von 50° bis 60° auf 40,5° abgekühlt. Ist dieser Punkt erreicht, so wird *T* in *G* gesteckt, das Butterfett durch Aufsaugen bis zur Marke eingefüllt, der eingefettete Hahn geschlossen u. *G* auf *R* aufgesetzt, während das Becherglas mit dem Rest des Butterfettes unter den Apparat gestellt wird. Alsdann wird das mittlerweile auf 42° abgekühlte W. möglichst schnell in den Cylinder *C* so weit eingegossen, daß eben noch Platz für die Korkhälften bleibt, von denen die eine stets mit dem Thermometer *T'* verbunden bleibt. *T* und *T'* zeigen nach kurzer Zeit 40°, worauf man das Öl bis zur oberen Marke abläßt, sofort den Hahn mit der einen Hand ganz öffnet und mit der anderen Hand das Chronoskop in Bewegung setzt, bezw. die Zeit auf einer Uhr mit Sekundenzeiger abliest. Man läßt das Öl bis zur unteren Marke ablaufen und notiert die Ablaufzeit. — Die Ausflußzeit von W. von 20° wird gleich 100 gesetzt und darauf die Ausflußzeit von Butter- und Margarinefett bezogen.

Für	Wasser	von 20°	betrug die Ausflußzeit im Mittel	1 Min. 20,33 Sek.
„	Margarinefett	„ 40°	„ „ „ „	4 „ 12,77 „
„	Butterfett	„ 40°	„ „ „ „	3 „ 43,76 „

Die auf die Ausflußzeit von W. bei 20° bezogene Viskositätszahl erhält man wenn man die Zahl der Sekunden der Ausflußzeit des quantitativen Öles mit 100 multipliziert und durch 80,33 (= Ausflußzeit von W. von 20° in Sek.) dividiert.

		Mittel
Margarinefette	zeigten die Viskositätszahlen 313,5 bis 317,4;	314,7
Butterfette	„ „ „ 276,2 „ 281,3;	278,5.

Die Größe der Beimischung von Margarinefett zum Butterfett ergibt sich aus der folgenden Formel:

$$x = (v - 278,5) \frac{100}{314,7 - 278,5} \quad (v = \text{Viskositätszahl}).$$

$$x = 2,76 (v - 278,5).$$

(Z. angew. Ch. 1894. 643—45.)

HEFELMANN.

Frohwein, *Über ein neues Verfahren zur Bestimmung des Fettgehaltes der Milch*. Das Verf. beruht auf der Beobachtung des Brechungsexponenten einer Lsg. von Butterfett in Ä. Die Herstellung der Fettlsg. gleicht im wesentlichen der bei der SOXHLET'schen Aräometerbestimmung üblichen. Die Vorteile des neuen Verfahrens sollen liegen in der Genauigkeit der Resultate, in der Handfestigkeit der Apparate, in den geringen Unterhaltungskosten, in der geringen Menge der Lsg., welche zur Unters. nötig ist, im Fortfallen des Temperierens der Lsg. und in der Bequemlichkeit der Beobachtungen. (Inaug.-Diss.; Molkereiztg. 94. 22; Viertelj. Fortschr. Chem. Nahrungsm. 9. 186—87.)

FROMM.

Jungers, *Nachweis von Pferdefleisch*. Die Gestalt der Fettzellen soll zur Erkennung des Pferdefleisches geeignet sein, da diese für verschiedene Schlachtiergattungen charakteristisch ist. Auch der Fettgehalt mageren Fleisches genügt zu dieser Unters.; nur in gebratenen u. gekochten Würsten ist der Nachweis schwieriger. (Hyg. Rdsch. 94. II. 140; Viertelj. Fortschr. Chem. Nahrungsm. 9. 177.)

FROMM.

Technische Chemie.

Wm. P. Mason, *Beobachtungen über die Härtung des Mörtels*. Um die Richtigkeit der Ansicht zu prüfen, daß es besser sei, Kalkmörtel nach dem Mischen einige Tage liegen zu lassen, wurden aus Mörtel, der 3—7 Tage nach dem Mischen an der Luft gelegen hatte, Steine geformt, und diese wurden 50 Tage an der Luft liegen gelassen. Bei Prüfung der Zugfestigkeit ergab sich, daß dieselbe 34,6 Pfund auf den Quadratzoll betrug, wenn der Mörtel vor dem Formen 3 Tage gelegen hatte, und 39,3 Pfd., wenn der Mörtel 7 Tage gelegen hatte. Das Anrühren von hydraulischem Mörtel mit einer Zuckerlösung ($\frac{1}{2}$ Pfd. Zucker auf die Gallone W.) ergab eine geringe Zunahme der Zugfestigkeit von 63 auf 65,4 Pfd., wenn der hydraulische Mörtel an der Luft erhärtet war, keine Zunahme, wenn die Erhärtung unter W. stattgefunden hatte. Der in Südamerika übliche Zusatz von Ochsenblut beim Anrühren von hydraulischem Mörtel bewirkt eine Erhöhung der Zugfestigkeit von 63 auf 68,3 Pfd. beim Erhärten in W., von 63 auf 69,8 Pfd. beim Erhärten an der Luft, wenn der Blutzusatz $\frac{1}{2}$ des Volums des W. beträgt. (Brooklyn Meeting [16/8.]) J. Amer. Chem. Soc. 16. 733—35. Novbr.)

BODLÄNDER.

Arminius Bau, *Der Sammelbegriff Saccharomyces cerevisiae*. Die Artengruppe Sacch. cerevisiae umfaßt solche, welche morpholog. bestimmte Merkmale haben (dieselben sind vom Vf. näher beschrieben) u. Glukose, Fruktose, Saccharose u. Maltose vergären: 1. Spezies Sacch. cerv., Typus Froberg, obergärig, vergärt α - u. β -Isomaltose, Melibiose ist unvergärb., Melitriose wird in Fruktose und Melibiose gespalten, wobei erstere vergoren wird; sie umfaßt alle Bier- u. Brennereihefen des Typus OF (obergär. Froberg). — 2. Spezies Typus Saaz, obergärig (OS), vergärt α -Isomaltose, nicht β -Isomaltose u. Melibiose; Melitriose verhält sich wie bei 1. — 3. Spezies Sacch. cerv., Typus Saaz, untergärig (US.), vergärt α -Isomaltose, Melibiose und Melitriose völlig, nicht β -Isomaltose. — 4. Spezies Typus Froberg, untergär., n. sp., vergärt α - und β -Isomaltose, Melibiose und Melitriose völlig.

Im ganzen existieren 4 Gruppen Sacch. cerevisiae, von denen die 1. Gruppe vier Arten Typus Saaz u. Froberg, die 2. Gr. zwei Arten Sacch. ellipsoideus, die 3. Gr.

drei Arten *S. Pastorianus* enthalten, und die 4. Gr. nur eine Art umfaßt. (Wechsbr. Brauerei 11. 1366—71. 28/11.) PROSKAUER.

B. Scherpe, Die Zusammensetzung einiger Kunstrüßweine.

	Bezeichnung und Preis pro Flasche ($\frac{1}{4}$ l)			
	I. Muskat I. Façon 0,48 Mark	II. Muskat II. Façon 0,48 Mark	III. Malaga III. Verschnitt 0,77 Mark	IV. Malaga IV. Verschnitt 0,77 Mark
D. des Weines	1,0275	1,0311	1,0485	1,0562
A.	7,93	8,14	15,50	12,92
Extrakt { direkt	10,66	10,89	18,00	19,18
{ indirekt	10,30	11,33	17,67	—
Extrakt nach Vergären	0,780	0,591	1,104	1,168
Dextrose	3,76	4,45	2,40	8,92
Lävulose	3,07	3,64	3,06	8,93
Polarisation 200 mm	+2° 52'	+2° 30'	+10° 22'	-2° 44'
Polarisation nach Inversion	-1° 40'	-1° 52'	-2° 36'	-2° 50'
Polarisation nach Vergären	+0° 6'	+0° 8'	+1° 2'	+0° 12'
Freie Säure = Weinsäure	0,318	0,295	0,355	0,363
N.	0,023	0,020	0,043	0,008
Glycerin	0,052	0,072	0,164	0,017
Asche	0,056	0,055	0,096	0,337
K ₂ O	0,0286	0,0262	0,0371	0,068
P ₂ O ₅	0,0102	0,011	0,012	0,022
SO ₂	0,033	0,021	0,022	0,039

	Bezeichnung und Preis pro Flasche ($\frac{1}{4}$ l)				
	V. Portwein Façon 0,68 Mark	VI. Portwein Façon 0,80 Mark	VII. Sherry Façon 0,68 Mark	VIII. Madeira Façon 0,88 Mark	IX. Teneriffa Façon 0,80 Mark
D. des Weines	1,000	1,0022	0,9912	0,9939	0,9961
A.	16,69	16,54	16,31	18,15	21,31
Extrakt { direkt	5,70	6,37	3,75	4,87	5,00
{ indirekt	6,04	6,44	3,91	5,09	5,01
Extrakt nach Vergären	—	—	—	—	—
Dextrose	2,12	3,03	1,52	1,81	2,12
Lävulose	2,48	3,48	1,08	1,72	1,22
Polarisation 200 ccm	-2° 12'	-2° 30'	-0° 28'	-0° 56'	-0° 56'
Polarisation nach Inversion	-2° 14'	—	-0° 38'	-0° 48'	—
Polarisation nach Vergären	—	—	—	—	—
Freie Säure = Weinsäure	0,345	0,393	0,415	0,430	0,506
N.	0,018	0,023	0,020	0,025	0,023
Glycerin	0,044	0,098	0,111	0,133	0,192
Asche	0,247	0,198	0,218	0,194	0,216
K ₂ O	0,033	0,077	0,063	0,046	0,074
P ₂ O ₅	0,025	0,022	0,026	0,031	0,033
SO ₂	0,016	0,016	0,024	0,050	0,031

Bemerkenswert ist zunächst der geringe Gehalt an Säure, Mineralstoffen und P₂O₅, auch der Glyceringehalt ist sehr gering. Die Proben I., II. u. III. enthalten noch unzersetzten Rohrzucker und zeigen daher hohen Extraktrest, bei allen anderen beträgt derselbe nur 1%. Da Dextrose leichter vergärt als Lävulose, so müssen

natürlich vergorene Süßweine auf 1 Tl. Dextrose > 1 Tl. Lävulose enthalten. Bei den Façonweinen kommt nun entweder, wie bei IV. und VIII. auf 1 Teil Dextrose 1 Tl. Lävulose, oder wie bei I., II., VI., VII., IX. auf 1 Tl. Dextrose weniger als 1 Tl. Lävulose; mithin hat bei diesen keine Gärung stattgefunden. Bei III. war die Inversion unvollständig, bei V. und II. lagen Zusätze vor, welche die Inversion störten. — Die Bestimmung von Dextrose und Lävulose u. des zuckerfreien Extraktrestes (falls Glycerinzusatz ausgeschlossen ist) giebt daher für die Beurteilung der Kunstsüßweine wichtige Anhaltspunkte. (Z. angew. Ch. 1894. 640—42. Münster i. W. Agrikulturchem. Vers.-Stat.)

HEFELMANN.

Albert Munsche, *Über den Einfluß von verschiedenen Maischtemperaturen auf die Bildung von Isomaltose und deren Bestimmung unter Anwendung der physiologischen Methode mittels Hefen Saaz und Froberg*. Die Unterschiede in der Vergärung mittels der beiden Hefen Saaz und Froberg variieren je nach der Maischtemperatur; die größte Differenz, welche der relativ größten Menge Isomaltose entspricht, wurde bei 55—57° R. erreicht, bei höheren und niederen Verzuckerungstemperaturen vermindern sich die Unterschiede in der Vergärung. In Übereinstimmung mit BAU (s. vorsteh. Ref.) ist Isomaltose durch Hefe Saaz nicht vergärbare; es ist daher anzunehmen, daß die physiologische Analyse mittels der beiden Hefetypen keine quant. Werte für Isomaltose liefert, sondern nur den von Sacch. Saaz nicht vergärbaren Anteil angiebt. Durch eine Maischtemperatur von 44—48° R. bei 20stünd. Einw. der Diastase (Malzauszug) ließe sich eine völlige Umwandlung von Isomaltose in Maltose nicht herbeiführen (Phenylhydrazinreaktion, sowie Vergärungsvers. mit Saaz und Froberg als Beweis dafür angewendet).

Im weiteren Verlauf seiner Arbeit erörtert Vf., unter welchen Umständen die Isomaltose durch Sacch. Saaz vergärbare ist, und wie sich Hefe Froberg u. die obergährige Hefe Rasse II der Isomaltose gegenüber verhalten. Diese Versuchsreihe ergab, daß Isomaltose durch Hefe Saaz nicht unvergärbare ist, und Hefe Froberg dieselbe nicht vollständig vergärt. Heferasse II, eine kräftig vergärende Hefe, hatte, nach der Reduktion der vergorenen Fl. zu schließen, die Isomaltose ebenfalls nicht bis auf die letzte Spur vergären können. Alle Beobachtungen lassen den Schluss zu, daß in der LINTNER'schen Isomaltose ein Gemisch eines von Hefe Saaz vergärbaren und eines nicht vergärbaren Zuckers vorliegt.

Hefe Froberg vermochte 81,86% ($\frac{1}{2}$) der der Würze zugesetzten Isomaltose zu vergären. Die physiolog. Analyse mittels Sacch. Saaz und Froberg, als Typen einer niedrig und einer hoch vergärenden Hefe, bleibt dadurch, daß sie durch die Größe der Differenz in der Vergärung der Bierwürzen u. s. w. über die Menge der von Saaz nicht vergärbaren Subst. Aufschluß giebt, für die Praxis die allein maßgebende Methode. (Wchschr. Brauerei 11. 1372—76. Vereins-Lab. Berlin.) PROSK.

Moritz Lotter, *Über Wasser- und Ölfarben für Kunstmaler. Aquarellfarben, trocken (Tuschfarben)* werden aus Erdfarben, Mineralfarben, Lackfarben und einigen Harzfarben bereitet. Diese Farben dürfen keine Zusätze haben und müssen feinst gepulvert sein. Als Bindemittel werden verwendet: Gummi arabicum, Gummi barbaricum und Dextrin, als Zusätze Kandis und Glycerin. Honig, Leimwasser oder Hausenblase werden nicht mehr zugesetzt. Die Farben werden mit den Legg. der betr. Bindemittel feinst angerieben, der Farbbrei auf erwärmte Lithographiesteine gegossen und so unter Kneten eingedickt u. alsdann geformt. Die *feuchten Aquarellfarben (moist colors)* werden in Porzellannäpfen oder Zinntuben verkauft u. ähnlich wie die trockenen Farben bereitet, nur müssen, um das Eintrocknen zu verhindern, die Zusätze an Kandis und Glycerin vermehrt werden. *Ölfarben in Tuben* werden durch Verreiben der Farbstoffe mit passenden Ölen oder Firnissen hergestellt. Man verwendet Mohnölnis für Florentiner Lack und Indischgelb, gebleichtes Mohnöl,

gemischt mit gebleichtem Mohnölrnis für weiße Farben, ungebleichtes Mohnöl für Pariser Blau, Sienna und Umbra, Wachsöl aus Mastix, japan. Wachs und Mohnöl für Chromgelb, Zinnober, Blaugrün-I-Oxyd, endlich Schwarzöl (Leinölrnis) für schwarze Farben. (Chem.-Ztg. 18. 1896—97. 31/10.) FROMM

G. Lunge u. H. v. Kéler, Untersuchung zweier Rohbenzole aus Koksofengasen
In neuerer Zeit wird Benzol auch aus Gasen gewonnen, die ehemals nur zur Heizung von Koksöfen verwendet wurden. Bekanntlich kondensiert sich weitaus der größte Teil des Benzols (im weiteren Sinne) nicht mit dem Teer, sondern bleibt dem Koksofengase in Dampfform beigemengt. Die Abscheidung des Benzols aus dem Koksofengase bringt keinen fühlbaren Nachteil mit sich, da dieses nur den Lichttrichter verliert, als Leuchtgas aber gar nicht verwendet wird. Die von CARVÉ zuerst bewirkte Benzolabscheidung aus Koksofengas geschieht heute nach zwei Verff.: 1. durch Absorption, vermutlich in schweren Steinkohlenteerölen, u. 2. durch Kompression.
1. Absorptionsbenzol. Klare, gelbe Fl. von unangenehmem Teergeruch D¹⁶. 0,875. Beginn des Sd. 18°. Zus.:

Aromatische Kohlenwasserstoffe:

Benzol	85,10%	Phenole	0,08%
Toluol.	11,63 „	Thiophen	0,46 „
Xylol	1,54 „	CS ₂	0,01 „
Höhere Homologe	0,09 „	Methylisocyanür	0,0024 „
Ungesättigte fette KW-stoffe	0,41 „	Merkaptane	0,0006 „
Teerbasen	0,08 „	Rückstand	0,62

2. Kompressionsbenzol. Dunkle Fl. vom Aussehen eines rohen Leichtteers der Teerdestillation. D¹⁶. 0,893. Beginn des Sd. 30°. Zus.:

Aromatische Kohlenwasserstoffe:

Benzol	67,03%	Ungesättigte fette KW-stoffe	0,57
Toluol	15,61 „	Thiophene	0,71
Xylol	2,18 „	Phenole	0,11
Höhere Homologe	6,41 „	Teerbasen	0,25
Naphtalin	3,79 „	Pech	1,24
Höher sd. aromat. KW-stoffe	1,42 „		

3. Gewaschenes 90%ig. Handelsbenzol aus Koksofengasen.

Bis 85° gehen über	65 %	Bis 95° gehen über	89,7
„ 90° „ „	82,9 „	„ 100° „ „	92,4

Dieses Benzol wird durch Waschen des Absorptionsrohbenzols mit konz. H₂SO₄, W. und ein wenig Alkali dargestellt. D¹⁶. 0,8830. Teerbasen, Phenole, fette ungesättigte KW-stoffe und CS₂ fehlen. Soll die Fraktionierung einen vergleichbaren Wert beanspruchen, so muß dieselbe unter minutiöser Einhaltung genau gleicher Versuchsbedingungen geschehen. (Z. angew. Ch. 1894. 637—40. Zürich. Techn.-chem. Lab. d. Polytechn.) HEFELMANN.

A. Vivien, Studien über die Brennmaterien und die Verbrennung. Anstatt den Heizwert einer Kohle kalorimetrisch zu bestimmen, genügt es, die Menge der vergasbaren Produkte und des aschefreien Koks zu ermitteln u. den Heizwert durch Multiplikation des fixen Kohlenstoffs mit 8080 u. der Kohlenwasserstoffe mit 1111 zu erhalten. Die an neun Sorten Kohle auf diese Weise ausgeführten Heizwertbestimmungen waren meist um etwa 3% kleiner, als die mit der MAHLER'schen Bombe ermittelten. Will man die Resultate nicht auf flüssiges Wasser von 0° als Verbrennungsprod. der KW-stoffe, sondern auf Wasserdampf von 0° beziehen, so ist

der Gehalt der Kohle an KW-stoffen mit 10 000 Calorien zu multiplizieren. Für die Praxis ist es am besten, die Resultate auf die Menge verdampfenden Wassers umzurechnen. Man erfährt diese Menge, indem man von dem nach der Formel

$$\frac{8080}{100} \times C \times \frac{10\,000}{100} \times \frac{\text{KW-stoffe}}{100} \quad \text{abzieht: 1. Die Verdampfungswärme des in}$$

der Kohle enthaltenen Wassers = $\frac{637\,W}{100}$. 2. Den Wärmeverlust, der daraus ent-

springt, daß durch die entstandene CO_2 und der Stickstoff 300° wärmer austreten, als die Luft in die Feuerung eintritt; es sind dies $\frac{300\,C}{100} \times 3,67 \times 0,216$ (für die

CO_2) + $\frac{300\,C}{100} \times 8,88 \times 0,244$ (für den Stickstoff, der in der zur vollkommenen

Verbrennung eben ausreichenden Menge Luft enthalten ist), 887,25 cal. für 1 kg festen Kohlenstoff. 3. Für den Wärmeverlust durch die Verbrennungsgase der flüchtigen Bestandteile der Kohle 1095,5 cal. für 1 kg der KW-stoffe. 4. Für die in der Luft enthaltene CO_2 und den Wasserdampf 150 Calorien auf jedes kg Brennmaterial. 5. Für 1 kg Asche 100 Calorien und 6. für den Luftüberschuß, wenn das doppelte der theoretisch nötigen Menge Luft zugeführt wird, 832,52 cal. für jedes kg Kohlenstoff und 934,63 cal. für jedes kg KW-stoffe. Von der Summe kann man 10% für Verluste durch unvollkommene Verbrennung, Strahlung und Dissociation abziehen. Speist man mit W. von 93° und erzeugt Dampf von 5 kg Spannung, so verbraucht man zur Verdampfung von 1 kg Wasser 560 Calorien. Die Menge des durch ein Kilogramm Kohle gewöhnlicher Zus. verdampften Wassers beträgt zwischen 8,3 und 10,1 Kilogramm. Sehr groß ist der Einfluß des Luftüberschusses auf die Wärmeausbeute der Kohle; die Menge des verdampften Wassers beträgt bei derselben Kohle 10,09 kg, wenn $\frac{1}{2}$ Volum überschüssige Luft, und 8,22 kg, wenn 2 Volum überschüssige Luft zugeleitet werden. Die Menge des Luftüberschusses kann aus dem CO_2 -Gehalt der Rauchgase ermittelt werden. Ein Kilogramm trockener Kohle mit 0,82% C, 0,05% H, 0,10% N + O und 0,03% Asche giebt Rauchgase mit 17,2, 8,9, 6,0 und 4,5% CO_2 , wenn das 1-, 2-, 3- oder 4-fache der zur vollständigen Verbrennung theoretisch nötigen Menge Luft zur Feuerung zugeführt werden, und es gehen dabei resp. 11, 21, 31 und 41% der nutzbaren Wärme verloren. Zur beständigen Kontrolle der Feuerung eignet sich am besten der *Apparat von Meslans und Frère*. Derselbe besteht aus zwei gleichen Ballons, die an einem Wagebalken so aufgehängt sind, daß der eine Ballon in Luft, der andere in die auf gleiche Temperatur abgekühlten Rauchgase taucht; der Zeiger der Wage giebt direkt den Prozentgehalt an CO_2 an. (Internationaler Chemikerkongress in Brüssel; Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. 1894. 907.—21.)

BODLÄNDER.

B. Lach, *Der gegenwärtige Stand der Ceresinindustrie*. II. (Forts. von S. 960). Vf. beschreibt die Verarbeitung des Erdwaxes auf Ceresin, welche durch das neuere Reinigungsverfahren sehr gefördert wurde. Dieses Reinigungsverfahren beruht darauf, daß das Erdwachs bei höherer Temperatur mit H_2SO_4 behandelt wird, die Säure abgetrieben u. der Rückstand mit gepulverter Knochenkohle oder Entfärbungspulver, das sind die Rückstände der Blutlaugensalzfabrikation, entfärbt wird. Durch eigene Entfärbungsversuche mit H_2SO_4 , Knochenkohle, Kieselsäurehydrat und kiesel-saurer Magnesia kommt Vf. zu der Ansicht, daß die dunkle Färbung des Ozokerits durch Beimengung dunkler, weicherer, dem Canderball ähnlicher Substanzen erfolgt. Canderball ist ganz schlechtes Bergwachs, das nur durch Dest. zu reinigen ist. Im folgenden beschreibt Vf. die Einrichtung, den Bau, die Vorteile und Nachteile der zu dieser Reinigung im Betrieb benutzten Säurekessel. (Forts. folgt.) (Ch. R. f. H. Heft 4. 5/11.)

FROMM.

Litteratur.

Brockhaus' Konversationslexikon, 14. Auflage. — Der 11. Band stellt sich seinen Vorgängern würdig zur Seite. Von bedeutenderen naturwissenschaftlichen Artikeln seien erwähnt: Leguminosen, Licht (mit Chromotafel) und die damit zusammenhängenden Unterrubriken, Liliaceen, Linsen u. deren Kombinationen, Lithographen, Lichtdruck und dessen Herstellung durch Chromotafel erläutert, Lokomobilen (geschichtliche Entwicklung und gegenwärtige Gestalt), Lötrohr und Lötrohranalyse, Löwe (mit Chromotafel), Lufterlektrizität, Luftpumpe, Luftballon (mit zwei Bildertafeln), Luftwirbel (Cyklonen), Lunge und Lungenkrankheiten, Magen und dazu Gehöriges, Magnetismus, Magnetmaschine, Majolika (mit Chromotafel), Manteltier (mit Tafel), Marder (mit Tafel), Marmor, Mars, Maß u. Gewicht, Mastdarm Medizin, Meer, Meeresströmungen (mit Chromotafel), Mensch (mit Chromotafel, einen Durchschnitt durch den gefrorenen Körper darstellend, zur Veranschaulichung der Lage der inneren Organe — eine meisterhaft ausgeführte Abbildung), Menschenrassen und deren Verbreitung (mit Karte), Petrefakten der mesozoischen Formation (mit vier Tafeln), Meteorologie, Mikroskop u. alles dazu Gehöriges, Milch, Mineralien, Mineralwässer, Mittelländisches Meer (mit ganz ausgezeichneter Karte), Mond (mit Doppelkarte, Einzelabbildungen und Orientierungstafel), Moose (mit zwei Tafeln). — Die chemischen Artikel aufzuzählen, würde viel zu weit führen, nur möge erwähnt sein, daß im Vergleich mit den alphabetischen Verzeichnissen der größeren chemischen Sammelwerke, Lücken nicht bemerkbar sind.

Über die technische, wissenschaftliche und künstlerische Ausführung des Werkes können wir uns nur auf alles früher Gesagte beziehen: in jeder Beziehung ist Unübertreffliches geleistet. Das Brockhaus'sche Lexikon ist in seiner Jubiläumsausgabe ein Universalwerk ersten Ranges.

Die wissenschaftlichen Abhandlungen sind bei aller Vollständigkeit und Sachlichkeit doch in den rechten Grenzen gehalten und nehmen auf die Fortschritte der neuesten Zeit Bedacht; die historischen Artikel zeichnen sich durch strenge Objektivität und durch die Berücksichtigung auch der jüngsten Ereignisse aus; den geographischen Mitteilungen darf große Vollkommenheit und Genauigkeit nachgerühmt werden; sehr hübsch und anregend geschrieben sind die kunsthistorischen und literarischen Notizen. Die technischen und Naturwissenschaften, Handel, Industrie und Gewerbe haben ihrer Bedeutung in der Neuzeit entsprechend in Wort und Bild weitestgehende Berücksichtigung erfahren. Der „Brockhaus“ wird über 100 000 Artikel umfassen, die alle von ersten Vertretern ihres Faches ausgearbeitet sind. Die Zahl der Abbildungen im Texte ist eine sehr bedeutende (9500); auch sind jedem Bande Tafeln beigegeben, deren Ausführung geradesu vollendet genannt werden muß. Es ist ein Genuß, diese meisterhaften Bilder betrachten zu können. Insbesondere die bunten Tafeln sind von einer solchen kunstvollen Ausführung, wie sie bisher in Werken der Art noch nicht geboten worden sind. Die Karten und Pläne ersetzen einen Atlas. Die Ausstattung ist eine sehr schöne und gelungene. Die Anschaffung wird durch die Herausgabe in 256 Heften à 50 Pf. wesentlich erleichtert. Kurz, es liegt uns im „Brockhaus“ ein Werk vor, das deutscher Gelehrsamkeit, deutschem Fleiße und deutschem Können zur höchsten Ehre gereicht, das deutsche Wißbegierde und deutschen Bildungseifer voll zu befriedigen vermag, und das darum auch in keiner deutschen Familie fehlen sollte.

Noch wertvoller wird der „Brockhaus“, dieser Hausschatz des deutschen Volkes, wenn er in einem der prächtigen Wandregale, welche von der Firma F. A. BROCKHAUS durch Vermittlung jeder Buchhandlung in zwei Formaten, einem langen und einem hohen, zu beziehen sind, aufgestellt wird. Man hat das Lexikon dann jederzeit bequem zur Hand, und mit dem Regal bildet es eine stolze Ziede jedes Bürgerhauses.

Schluss der Redaktion: den 11. Dez. 1894.

REGISTER.

LXVI. Jahrgang (IV. Folge. VII. Jahrgang) Band II.

Ein ° hinter einer Seitenzahl bedeutet Patent, ein ° Notiz, ein [] Buch.

I. Autoren-Register.

- Abba (F.), Erkennung des Arsens im Maismehl 112. — Siehe: Bordonio-Uffreduzzi.
- Abel (R.), siehe: Löffler (F.).
- Abenius (W.), siehe: Lunge (G.).
- Abney (W.), Einw. des Lichtes auf gefärbte Stoffe 906.
- Acheson (L. G.), Darst. einer krystallin. Kohlenstoffsiliciumverb. 935*.
- Adam (P.), Brechweinstein 79.
- Adametz (L.), Streptokokken d. gelben Galt 873.
- Adams (F. D.), Nephelinsyenit 568.
- Adolphi (W.), Espenteer 317.
- Ahrens (F. B.), Einw. v. Piperidin auf Acetessigester 696. — Einw. v. Chlf. u. Ätzkali auf Piperidin 696.
- Aktiengesellschaft f. Anilinfabrikation, Darst. v. aromatischen Sulfos. 183*. — Darst. v. Tetramethyl-p-diamidodiphenyl- $\beta_1\beta_4$ -naphtylendiamin 264*. — Darst. sekundärer Disazofarbstoffe aus p-Amidobenzolazo- α -amidonaphtalin 264*. — Darst. einer $\beta_1\beta_4$ -Amidonaphtoldisulfos. 542*. — Darst. v. Salicyls. 886*. — Darst. v. Amidotriazininen aus Chrysoïdinen durch Aldehyde 887*. — Darst. v. m-Oxydiphenylaminsulfos. 888*.
- Aktiengesellschaft Dynamit Nobel, Nitrierung von Cellulose 400*.
- Albert (R.), Phenolphthaleinanhydridanilid u. Galleinanilid 944.
- Albertoni (P.), siehe: Quargnali (G.).
- Allaire (H.), siehe: Rousseau (G.).
- Allein u. Gaud (F.), Zersetzungsprodd. d. Glucose 776. — Zuckerbestimmungsmethode mit alkal. Kupferleg. 818.
- Allen (A. H.), Prüfung des Harns auf kleine Mengen Zucker 628. — Fremde Substanzen im Handelsingwer 896.
- Allen (A. H.) und Moor (C. G.), Änderung d. Butter durch lange Aufbewahrung 121. — Nachw. von erschöpftem Ingwer 121.
- Alvisi (U.), Komplexe anorgan. Säuren 271. 360.
- Amm (A.), Intramolekulare Atmung der Pflanzen 481.
- Ammelburg (A.), siehe: Claus (A.), siehe: Gaefs (F.).
- Ampola (G.), Verb. der Pikrinsäure mit Anethol 86.
- Amthor (C.), Stickstoffhaltige Bestandteile v. Würze u. Bier 131.
- Anderlini (F.), Anhydride der Korks., Azelaïns. u. Sebacins. 79. — Einw. v. Äthylendiamin auf Dicarbons. 79. — Einw. d. Äthylendiamins auf d. Anhydride zweibasischer Säuren 79. — Siehe: Nasini (R.).
- Andrews (G. F.), Aluminium 391.
- Andrews (L.), Nascierender Zustand 829. — Ferrirhodanid 837.
- Angeli (A.), Einw. salpetriger Säure auf Amidocampher 209. — Neue explosive Mischung 397. 500. — Substanzen, welche den Ring $C_6N_2O_6$ enthalten 521. — Einw. d. salpetrigen Säure auf Aminouracil u. Aminoaceton 775.
- Angeli (A.) u. Magnani, Einw. v. Chlorschwefel auf Acetylaceton 27.
- Angeli (A.) und Malagnini (G.), Glyoxime 519.
- Angeli (A.) u. Mole (P.), Diisosafröl u. Cubebin 745.

- Anschütz (R.) u. Pauly (H.), Abbau d. Dioxobernsteinsäureesters 25.
- Anschütz (R.) und Posth (W.), Zwei cyclische Ester d. Brenzcatechins 944.
- Antal (J.), Kobaltnitrat, ein Antidot gg. Cyan 620.
- Appiani (G.), siehe: Menozzi (A.).
- Apple (S.), Klebstift 262.
- Appleyard (G.), siehe: Cohen (J. B.).
- Araki (T.), Chem. Änderungen d. Lebensprozesse 247.
- Arctowski (H.), Eigenschaften d. Schwefelkohlenstoffs 17. — Löslichkeitsverhältnisse 23. — Lösungsvorgang 358. — Künstl. Darst. v. Hämatit 388. — Flüchtigkeit d. Quecksilberchlorides 649.
- Arens (R.), Apparat zum Entfetten von Knochen 400*.
- Ariff (M.), α - β -Dibromisovalerians. 653.
- Armstrong, Existenz d. flüchtigen Verb. PbS_2O_3 411.
- Arnaud (O.), Ätiologie der akuten Dysenterie 620.
- Arnold (C.), Chlorgehalt d. Adeps Lanae 341.
- Arnold (J. O.) u. Read (A. A.), Kohlenstoff im Stahl 127. 517.
- Arnstein (H.), Verb. d. trimethylgallussäuren Calciums bei d. trockenen Destillation 282.
- Aronson (H.), Diphtherie u. Diphtherieantitoxin 48.
- d'Arsonval, siehe: Brown-Séguard.
- Arth (G.), Vers. mit Steinkohlen unter W. 395.
- Arthur (J. S.), s.: Mac Arthur (J. S.).
- Arthus (M.) u. Huber (A.), Darst. von Oxyhämoglobinsalzen 580.
- Arzruni (A.) und Schütz (E.), Kryst. Verb., gebildet beim Deaconprozess 1057.
- Aschan (O.), Campherformel von Bredt 93. — Bildg. d. Campherchins 93. — Isomere Campheress. 376. — Spaltungsreaktion d. Bromcamphersäureanhydride 690.
- Aschan (O.) und Brühl (J. W.), Tautomerisation v. Oxymethylenverb. 690.
- Aschan (O.) und Hjelt (E.), Finnländisches Terpentinöl 910.
- Ashworth (A.) und Bürger (J.), Darst. v. Farbstoffen 502*. — Verbesserungen in Farbstoffen 637*.
- Ashworth (A.) und Sandoz (E.), Darst. brauner beizenziehender Farbstoffe aus α , β -Amidonaphtol 543*. — Darstellung brauner beizenfärbender Farbstoffe aus o-Nitrosonaphtolen 543*.
- Aslanoglou (P. L.), Best. v. Carbonaten und Atzalkalien in Gemischen 815. — Die sauren Bestandteile der Weine 856.
- de Astis (G.), Einw. v. Calciumsulfat auf d. alkoholische Gärung 129.
- Aston (E.), siehe: Ramsay (W.).
- Aubin (E.), Neuer Muffelofen 402.
- Aubry (L.), Metallspläne zur Bierklärung 181.
- Auché, Rotfärbung der Sardinen 1053.
- Ausländer (A.), Bismuthum subnitricum 488.
- Austen, siehe: Roberts-Austen.
- Auwers (K.), Konstitutionsbest. auf krysokopischem Wege 830.
- Auwers (K.) und Beger (C.), Anw. der Friedel-Crafts'schen Reaktion auf Thiophenoläther 319.
- Auwers (R.) und Bredt (T. V.), Dithienyle 316.
- Auwers (K.) u. Haymann (K.), Verb. d. Natriumsalze v. Phenolen gg. Mono- u. Dichloressigester 942.
- Bach (A.), Veränderung d. Phenols durch d. Licht 318. — Wasserstoffsuperoxyd in grünen Pflanzen 480.
- Bach (O.), Zinkstaub, Wertbest. 113.
- Backhaus, Milchviehhaltung 804.
- Badische Anilin- und Sodafabrik. Darst. v. Nilblau mit α -Naphtochinondichlorimid 264*. — Darst. von Sulfos. der am Azinstickstoff alkylierten Indoline 264*. — Darst. v. Disazofarbstoffen aus α , β -Amido- α , β -naphtol- β -sulfos. 543*. — Darst. v. Disazofarbstoffen aus β , γ -Amido- α , β -naphtol- β -sulfos. 543*. — Überführung von dialkylierten Rhodaminen in höher alkylierte Farbstoffe 544*. — Darst. blauer Disazofarbstoffe aus α , β -Naphtylendiamin 544*. — Darst. emer Sulfos. des am Azinstickstoff alkylierten Indulins $\text{C}_9\text{H}_7\text{N}_3$ 544*. — Darst. von gelben Farbstoffen d. Akridinreihe 544*. — Darst. v. primären Disazofarbstoffen mit m-Phenylendiamindsulfos. 572*. — Darst. von Monoalkyl-m-amidophenolen 885*. — Darst. blauer beizenfärbender Farbstoffe aus Dinitroanthrachinon 911*. — Darst. v. braunen, substantiven Farbstoffen der α -Phenylendiaminreihe aus p-Amidobenzolazosalicyls. 912*. — Darst. von Naphtazarin aus α , α , α -Dinitronaphtalin 912*. — Darst. grünblauer Beizenfarbstoffe aus Tetraalkyldiamidobenzhydrolen 912*.
- Baeyer (A.), Ortsbestimmungen in der Terpenreihe 435.
- Baeyer (A.) u. Manasse (O.), Einw. v. Nitroschlorid auf Menthon 326.
- Bailey (G. H.), Verflüchtigung v. Salzen während d. Verdampfung 145.
- Baisch (K.), Kohlehydrate des normalen Harns 246.
- Baker (H. B.), Einfl. v. Feuchtigkeit auf chem. Reaktionen 73.

- Bakker (G.), Zustandsgleichung van der Waals 356. — Theorie d. Flüssigkeiten, siehe: Gase 356.
- Balbiano (E.), Oxydation d. Camphers 690.
- Balbiano (L.), Eine Platinverb. d. Glyoxalins 197.
- Baldi (D.), Einfl. d. Bauchspeichels auf d. Absorption d. Fette 248. — Bildg. d. Zuckers im tierischen Organismus 248.
- Baldracco (G.), siehe: Fileti (M.).
- Balland, Fehlerquellen bei der Analyse d. Mehle 118. — Mehle 895.
- Ballard (H. H.), siehe: Noyes (W. A.).
- Baltzer (A.), Die Ätnaeruption v. 1892 445.
- Bamber (H. K.), Analyse v. Stahl 815.
- Bamberger (E.), Reduktion der Nitroverb. 24. — Diazobenzolperbromid 38. — Phenylhydroxylamin 206. — Diazotierungsprozesse 373. — Stereoisomerie bei Diazoverbb. 685. — Die stereoisomeren Diazoamidoverbb. 686. — Konst. d. Diazobenzols. 749.
- Bamberger (E.) u. Goldschmidt (C.), Eigentümliche Synthese des Isochinolins 381.
- Bamberger (E.) und Voss (A.), Ketotetrahydronaphthalin 210.
- Bamberger (E.) und Williams'on (S.), Dekahydrochinolin 212.
- Bamberger (M.), Überwallungsharze 889.
- Banse (G.), Abkömmlinge des p-Cyan-toluols 674.
- Barbéra (A. G.), Neues Quecksilberurometer 297.
- Barbier (Ph.) u. Bouveault (L.), Geraniol 100. — Konst. des Licareols 204. — Pelargoniumöl 479. — Rhodinol 517.
- Bardet, Nährwert d. Grahambrotes 592.
- Barillot (E.), Colchicin, Reaktion 114. — Nachweis v. Arsen 1062. — Neuer Destillationsapparat 1025.
- Barral (E.), Darst. v. α -Hexachlorphenol 150. — Chlorierung d. Phenols 428. — Darst. von Tetrachlorchinon aus Hexachlorphenol 428. — Einw. v. Phosphor-pentachlorid auf Tetrachlorchinon 469.
- Barrett (A. A.), Unters. des Citronenöls 765.
- Bartel A.), siehe: v. Schröder (J.).
- Barth, Reifestudien an Traubensäften 129.
- Barth (M.) u. Luib, Mostunters. 259.
- Barthe (L.), Neue Deriv. d. Cyanessig-esters u. d. Cyanbernsteinsäureesters 79. — Best. d. Salicyls. u. d. Salicylate 116.
- Bartel (G.), Dochtloser Benzinbrenner 721.
- Bartoli (A.), Elektrisches Leitungsvermögen d. zusammengesetzten Äther 770.
- Bartoli (A.) und Stracciati (E.), Spez. Wärme d. W. 770.
- Bartz (E.), Darst. eines an Phosphor. reichen Düngemittels 911*.
- Basenau (F.), Ein im Fleisch gefundenes infektiöses Bakterium 217.
- Basile (G.), Mannitgärung der Weine in Sicilien 498.
- Baskerville (Ch.), Abscheidung d. Zirkoniums mit Hilfe v. schwefliger Säure 299. — Trennung d. Titans v. Eisen 300.
- Bau (A.), Saccharomyces cerevisiae 1067.
- Baubigny (H.), Antimonzinnober 1032. — Kermesit 1056.
- Bauer (F. W.), siehe Engler C.).
- Baumann (E.) und Fränkel (S.), Synthese d. Homogentisins. 974.
- Baumann (J.) u. Horn (W.), Vakuum-wasserbad 187.
- Baur (A.), Nebenprodd., welche bei der Darst. d. Butyltoluols auftreten 275. — Nitroprodd. des Butylbenzols 276. — Äthylbutylbenzol 276. — Phenole des Butyltoluols und dessen Äther 276. — Bromiertes Butyltoluol 277. — Butyl-naphtalin 277. — Berichtigung 277. — Künstl. Moschus 840.
- Bazlen (M.), siehe: Kiliani (H.).
- Beal (W. H.), Best. d. flüchtigen u. unlöslichen Säuren im Butterfett 898.
- Béchamp (A.), Gärung d. Bernsteins. u. Brenzweins. 47. — Gärung der Äpfels. 100. — Verdauung ohne Fermente 157. — Buttersäuregärung 214.
- Bechert (C.), Kondensation v. Aldehyden u. Cyaniden 364.
- Beck (M.), siehe: Proskauer (B.).
- Becke (F.), Tonalit d. Rieserferners 67. — Olivinfels u. Antigoritserpentin 880. — Scheelit im Granit v. Predazzo 881.
- Becke (F.), Schalenblende v. Mies 1056.
- Beckenkamp (J.), Kryst. Unters. einiger organ. Substanzen 1032.
- Becker, siehe: Höndorf.
- Becker (A.), Blausäurevergiftung 338. — Siehe: Sachsse (R.).
- Beckh (W.) u. Tafel (J.), Diazoamidobenzol 747.
- Beckmann (E.), Rk. zwischen N-Aldoxim-äthern u. Phenylisocyanat 375. — Milch-analyse 668. — Campherpinakon 755. — Best. v. Gelatine u. Eiweiß 898.
- Beckmann (W.), Typhusähnliche Bakterien des Straßburger Wasserleitungs-wassers 294.
- Beckurts (H.), Adeps Lanae Marke „N. W. K.“ 840. — Adeps Lanae 340. — Wertbest. narkotischer Extrakte 671. — Milchsterilisation 711. — Veränderungen, welche das W. der Ocker und Aller erleidet 848.
- Beensch (L.), siehe: Fischer (E.).
- Beeson (J. L.), Best. der Rohfaser im Zuckerrohr 115. — Zuckerrohr 258.
- Beger (C.), siehe: Auwers (K.).

- Béhal (A.) u. Choay (E.), Schmelzpunkte einiger Phenole und ihrer Benzoëssäure-äther 84. — Zus. des Kreosots 85. — Krystallisiertes Guajakol 151. — Zus. d. Buchenholz- u. Eichenholzkreosots 204. 362.
- Behnke (J. H. K.) und Chemische Fabrik vorm. Hell & Sthamer A.-G., Gewinnung reiner Kohlens. aus Feuerungs- u. Ofengasen 541*.
- Behrens (H.), Chinin, mikrochemische Prüfung 104.
- Behrens (H.) und Van Linge (A. R.), Cementstahl, Ferrochrom, Ferrowolfram, chromierter u. wolframierter Stahl 631.
- Beijerinck, Schizosaccharomyces octosporus, eine achtsporige Alkoholhefe 614.
- Békétóff (N.), Haloidsalze des Cäsiums 229. — Einw. v. Wasserstoff auf Cäsiumoxyd 229.
- Bel, siehe: Le Bel.
- Bell (J.), siehe: Charter-Bell (J.).
- Belzung (E.), Calciumoxalat in Pflanzen 1051.
- Ben (J.), Giftigkeit d. Expirationsluft 58.
- Benedikt (R.), Ist Adeps lanae N. W. K. chlorhaltig? 344. — Chlorbestimmungsmethoden im Wollfett 902.
- de Benneville (J. S.), Wolframseisen 126. — Legierungen v. Eisen mit Molybdän, Wolfram u. Chrom 962.
- Benoit, Anw. d. Calcimeters zur Best. d. Carbonate 715.
- Bentivoglio (T.), siehe: Magnanini (G.).
- Benze (L.), siehe: v. Hardmuth (F.).
- Berestnew (N.), Fermentative Eigenschaften des Blutes u. d. Eiters 560.
- Berg (A.), Rk. der Säuren mit Alkoholfunktion 628. — Chlorderivate der zusammengesetzten Ammoniak 918.
- Bergeat (A.), Die jungen Eruptivgesteine d. Republik Guatemala 881.
- Berger (E.), Darst. haltbarer Malereien auf Kalkgrund 399.
- Bernhard (A.), Einführung v. Acylen in d. Benzoylessigäther 1038.
- Bersch, Essig 486.
- Berthelot, Trimethylen u. Propylen 29. — Prinzip der größten Arbeit 226. — Phenylhydrazin 282. — Substitutionen d. an Stickstoff u. Kohlenstoff gebundenen Alkoholradikale 643. — Grenzen d. Elektrolyse 647. — Sublimation des roten u. gelben Quecksilberjodids 939.
- Berthelot und Matignon, Bariumnitrid 516.
- Berthelot und Vieille, Salze der Stickstoffwasserstoffsäure 228.
- Bertoni (G.), Furfurylnitrit und andere Alkoholnitrite 552.
- Bertrand (G.), Saft d. Lackbaumes 99. 329.
- Bertschinger (A.), Fälschungen in der Schweiz 853. — Siehe: Schaffer (F.).
- Besson (A.), Perchloräthylen 195. — Bromierte Deriv. d. Perchloräthylens 307.
- Best (O.), Oxyterpenyls. 25.
- Bettencourt (A.), siehe: Pestana (C.).
- Bettink (H. W.), Zwei Verfälschungen v. Handelswaren 623.
- Bevan (E. J.), siehe: Cross (C. F.).
- Bigelow (W. D.) u. Hamilton (C. C.), Verdaulichkeit v. Brot 795.
- Biginelli (P.), m-Oxyacetophenon 205. — Carboxylierte Cumarine 209.
- Biltz (H.), Phosphorperoxyd 16. — Phenylhydrazone d. Salicylaldehyds 745.
- Bindschadler (H.), siehe: Read.
- Binz (C.), Pharmakologische Kenntnis d. Halogene 924.
- Bird (T.), siehe: Hargreaves (J.).
- Birnbaum (T.), Fabrikation gefärbter wasserdichter Stoffe 637*.
- Bischoff (C. A.), Deriv. d. α -Oxysäuren 412.
- Bischoff (C. A.) u. Walden (P.), Anomalien bei Verkettungen 193. — Deriv. d. Glykols. 308. — Deriv. d. Milchs. 309. — Deriv. d. beiden α -Oxybuttersäuren 310. — Deriv. d. Mandelsäure 311. — Deriv. d. Äpfels. 311. — Deriv. d. Weins. 312.
- Bishop (A. W.), Claisen (L.) u. Sinclair (W.), Oxy-methylen-campher 864.
- Bistrzycki (A.) und Uehlert (G. J.), Kondensationsprodd. v. o-Aldehyden mit Phenolen 742.
- Bistrzycki (A.) u. Ulfers (F.), Darst. v. Diacet-p-phenetidid 503*.
- v. Bittó (B.), Best. d. Lecithingehaltes d. Pflanzen 256.
- Bizzari (Br.), Nachweis von Zucker im Harn 454.
- Blades (Ch. M.), Chesterkäse 164.
- Blau (F.), Konst. d. Nikotins 787.
- Bleibtren (L.), siehe: Wendelstadt (H.).
- Blinks (W. N.), siehe: Noyes (W. A.).
- Blomel (B.), Geschm. Cement 1065.
- Blount (B.), siehe: Stanger (W. H.).
- Blumenthal (F.), Vork. u. Bildg. d. Bernsteinsäure 617.
- Blumrich (J.), Phenolithe d. Friedländer Bezirkes in Nordböhmen 68.
- Boas (J.), Milchs. im Magen 334.
- Bochicchio (N.), Hefepils 214. — Käs-gärung 293.
- Bock (J.), Dissociationskurven d. Kohlenoxydhämoglobins 709.
- Bodländer (G.), Gasbaroskop 465.
- Bödtker (E.), Best. d. Chlors im Harn 1017.
- Böhm (E.), siehe: Kehrman (F.).
- Bömer (A.), siehe: König (J.).
- Boeris (G.), siehe: Ciamician (G.).
- Boettinger (C.), Harnstoffabkömmlinge der Tribrombrenztraubens. 741. — Bindungsweise d. Sulfuvinurs. 741. — Abscheidung u. Best. d. Milchfettes 1021.

- Bogomolow, Unterscheidung verschiedener Eiweißarten 855.
- Bogorodski (A.), Darst. d. 8-Hydrate v. Brom- u. Chlorlithium 514. — Doppelsalz von 5-Hydrat, Jodlithium mit Jodblei 515.
- Bohland (K.), Einfl. d. Lävulose auf die Traubenzuckerausscheidung 890.
- Bohn (C.), Heberansauger 641.
- Bokorny (Th.), Selbstreinigung d. Flüsse 160. — Toxikologische Notizen üb. einige Verbb. d. Tellur, Wolfram, Cer, Thorium 999.
- Bomboletti (A.), Fehlerquellen bei der hydrotimetrischen Analyse 599.
- Bondzynski (S.) und Zoja (L.), Oxydation der Eiweißstoffe mit Kaliumpermanganat 46.
- Boorsma (P. A.), Indikatoren 254. 447.
- Boot (J. C.), App. zur Best. d. Sauerstoffes im W. 598.
- Bordoni-Uffreduzzi u. Abba, Cholera-bakterien 216.
- Borissow (P.), Giftige Wrkg. d. Diamids d. Dibenzoyldiamids u. Vork. d. Allantoinen im Harn 250. — Best. d. Cystins im Harn 300.
- Bornträger (A.), Kontrollierung d. Fehling'schen Lsg. 256. — Verh. von Bleiacetat gegen Natrium 495. — Verh. v. neutralem und basisch-essigsäurem Blei 680. — Ausfällung v. Mosten u. Weinen mit Bleiessig 720. — Invertzuckerlsgg. 855. — Zuckertitrierungen 855.
- Bouchardat (G.) u. Lafont (J.), Einw. v. Schwefels. auf Camphen 325.
- Bourquelot (Em.), Trehalose in *Lactarius piperatus* Scop. 482. — Trehalose in d. Pilzen 482.
- Bourru, siehe: Grimaux (E.).
- Bouveault (L.), siehe: Barbier (Ph.).
- Bowman (J. W.), siehe: Mason (W. P.).
- Bradbury (R. H.), Rk. zwischen Molybdänsäure u. einfach- u. zweifachchromsaurem Kalium 548.
- Braithwaite (O.), Milchzucker 1085.
- Brand (A.), Fabrikation v. Chlor 501*.
- Brandl (J.), Manacawurzel 787.
- Brandt (G.), siehe: Claus (A.).
- Brauner (B.), Fluoplumbate 74. 512.
- Brauns (R.), Berichtigung 444.
- Brede (R.), Darst. einer Lack- u. Farbenbeize 936*.
- Biedel (F.), Wassergas in Amerika 260.
- Bredig (G.), siehe: Cohen (E.).
- Bredow, Titration mit Fehling'scher Lsg. 448. — Best. des Stickstoffes in Chilesalpeter 449.
- Bredt (J.), Konst. d. Camphers 376. 689.
- Bredt (T. V.), siehe: Auwers (K.).
- Bremer (H.), Jodadditionsmethode 496.
- Brendel (C.), Best. des Heizwertes der Brennmaterien 909.
- Brœkeleveen, s.: van Brœkeleveen.
- Briem (H.), siehe: Strohmer (F.).
- Broche (C.), Tribromacetnitril 552.
- Brochet (A.), Einw. von Chlor auf Isobutylalkohol 145. — Siehe: Cambier (R.).
- Brock (J.) u. Hurter (F.), Fabrikation v. Natrium- oder Kaliumpermanganat 304*.
- Brockhaus, Konversationslexikon 1072.
- Brown (A. J.), Gärungsthätigkeit d. Hefezellen 441.
- Browne (H. R.) u. Guthrie (M.), Fabrikation v. Krystallsoda 303*.
- Browning (P. E.), Reduktion der Vanadinsäure 628.
- Brown-Séquard u. d'Arsonval, Giftigkeit d. Expirationsluft 794.
- Brühl (J. W.), Darst. v. freiem Hydroxylamin 16. — Berichtigung 145. — Tautomerie 648. — Siehe: Aschan (O.).
- Brümmer, Knöllchenbildung an d. Wurzel der Papilionaceen 493.
- Bruneau (B.), siehe: Herran (A.).
- Bruner (L.), Schmelzwärmen org. Verbb. 771.
- de Bruyn (C. A. L.), Bildg. von Alkylhydroxylaminen 29. — Dinitrobenzole 553. — Oleorefraktometer 665. — Unters. d. Butter 668. — Hydroxylamin 674. — Unters. v. Kautschukgegenständen 899.
- de Bruyn (C. A. L.) u. Van Leent (F. H.), Das symmetrische Trinitrobenzol u. Dinitrophenol 554. — Maltose 740.
- Bryant (A. P.), siehe: Day (W. C.).
- Bryk (E.), Einw. v. Jod u. Kalilauge auf Harns. 889.
- Brzostowicz (O.), s.: Ladenburg (A.).
- Buchanan, Darst. v. Natronsalpeter und Jod in Nordchile 390.
- Bucherer (H.), Synthese d. Hexahydrobenzoes. 35.
- Bucholz (F. L. H.), siehe: Forest (E.).
- Buckingham (E.), Einige Fluoreszenzerscheinungen 5.
- Budden (E. R.) und Hardy (H.), Best. kleinster Mengen v. Blei, Kupfer, Zinn u. Eisen 625.
- Bülow (K.), Glycerinphosphors. 158. — Verh. einiger Benzaldehydderivate im tierischen Organismus 158. — Aschefreies Eiweiß 1042.
- Bürger (J.), siehe: Ashworth (A.).
- Büttgenbach (E. J.), Agrikulturchem. Unters. 121.
- Bujwid (O.), Bakterien d. Luft 215.
- Bunte, Bildg. v. Naphtalin u. Benzin bei d. Leuchtgasfabrikation 909.
- Buntrock (A.), siehe: Witt (O. N.).
- Burcker (E.), Beständigkeit was. Sublimatlsgg. 339. 562.
- Burcker (E.) u. Stabil (C.), Einw. von Camphersäureanhydrid auf Benzol 589.
- Burgess (W. T.), App. zum Probenehmen v. W. 598.

- Burghardt (C. A.), Behandlung v. Abwässern 1024*.
- Burkert (O.), siehe: Stoermer (R.).
- Burr (H. C.), siehe: Smith (E. F.).
- Busch (M.), Eine neue Reaktion zwischen Schwefelkohlenstoff und primären Hydrasinen 748.
- Bush (Ch. S.), Degras 541.
- Buss (H.), siehe: Werner (A.).
- Busse (W.), Pfeffer 849.
- Buttenberg (W. P.), Kondensation des Dichloracetales mit Benzol u. Toluol 471.
- Cain (J. C.), Einw. v. Chlor auf Phosphoniumjodid 648.
- Calmette (A.), Schlangengift 158. — Herstellung v. Kokos- u. Reisbier 394.
- Cambier (R.), siehe: Trillat (A.).
- Cambier (R.) u. Brochet (A.), Darst. v. gasförmigem Formaldehyd 857.
- Carlson (M.), Säuren aus dem Dicyanhydrin d. Benzoylaceton 236.
- Carrara (G.), Alkylsulfide 266. 508. — Selenetine 416.
- Carrara (G.) u. Zoppellari (J.), Reaktionsgeschwindigkeit in nicht homogenen Systemen 9.
- Cassel Gold Extracting Company, siehe: Mac Arthur (J. S.).
- Cassella (L.) & Co., Darst. v. Sulfos. d. α, α_1 -Acetnaphtylendiamins 264*. — Darst. v. Disazofarbstoffen aus Amidonaphtoldisulfos. H. 349*. — Darst. von Azofarbstoffen aus Amidonaphtoldisulfosäure H 850*. — Darst. v. α, β -Amidonaphtolsulfos. 544*. — Darst. der α, α_1 -Dioxynaphtalin- β, β_1 -disulfosäure 544*. — Erzeugung v. orange bis braunen Färbungen 578*. — Darst. von α, α_1 -Amidonaphtol- β, β_1 -disulfos. 573*. — Darst. der α_1 -Amido- α_1 -naphtol- β -sulfos. 573*. — Darst. von Polyzazofarbstoffen 573*. — Darst. v. α, α_1 -Dioxynaphtalin- α_1 -sulfos. 574*. — Erzeugung v. Polyzazofarbstoffen auf der Faser unter Anw. der Amidonaphtoldisulfos. H 936*. — Darst. von farbigen Atzmustern auf Azofarbengrund 986*.
- Castner (H. Y.), Bleichpulver 263*. — Elektrolytische Apparate 500*.
- Causse (H.), Synthese der Mesoxalsäure 416. — Wismutnitrosalicylat 1053.
- Cavalier (J.), Monoäthylphosphors. 80.
- Cavazzani (E.), Umwandlung des Glykogens in Glykose 708. — Abscheidung des Eiweißes aus dem Blute 794.
- Cavazzani (E.) u. Cecconi (A.), Stickstoffbest. nach Kjeldahl-Willfarth und nach Stock 610.
- Cazeneuve (P.), Triacetylallura. 975.
- Cecconi (A.), siehe: Cavazzani (E.).
- Cesaris (P.), Kadmiumsaliicylat 564.
- de Chalmot (G.), Die natürlichen Orycellulosen 148. — Bildg. der Pentosane in den Pflanzen 997.
- Chancel (F.), Derivv. der Propylamine 417. — Propylpropyldenamin 972. — Propylacetamide 973. — Tetrapropylharnstoff 973.
- Chapman (A. C.) u. Rolfe (J. F.), Analytische Konstanten d. Robbenöles 301.
- Charpy (G.), Umwandlung des Eisens u. Kohlenstoffes beim Härten 77. — Dichte v. Salzlsgg. u. Molekulargewicht d. gel. Salzes 356.
- Charter-Bell (R.), Reinigung d. kaud. A. 497.
- Chassy (A.), Elektrolyse d. Kupfersulfats 1020.
- Chatelier (H.), siehe: Le Chatelier (H.).
- Chatfield (R. E.), Verwertung v. saurem Natriumsulfat 636*.
- Chattaway (Wm.), Pearmain (T. H.) u. Moor (C. G.), Zus. v. Käse 387. — Essigsäureprobe 457.
- Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Darst. einer Verb. von Chloralhydrat mit Coffein 503*. — Darstellung v. Amidogajakol aus Nitroacet-o-anisidin 885*. — Darst. aromatischer p-Sulfoderivate d. Protokatechualdehyds 886*. — Darst. alkal. Eiweiß nicht koagulirender, antiseptischer Fil. 224*.
- Chemische Fabrik vorm. Hell und Sthamer A.-G., s.: Behnke (J. H. K.).
- Choay (E.), siehe: Béhal (A.).
- Choina (J.), siehe: Tanatar (S.).
- v. Chomski (K.), Bakteriologische Unters. d. Grund- u. Leitungswassers der Stadt Basel 52.
- Christomanos (A. C.), Kohlensäurebestimmungssapp. 956.
- Chuard (E.) und Jaccard (M.), Veränderungen d. schwefligen Säure in den Weinen 129.
- v. Chudiakow (N.), Alkoh. Gärung 291. — Intramolekulare Atmung 295.
- Ciamician (G.) u. Boeris (G.), Konst. d. Hydrochinolins 785.
- Ciamician (H.) u. Silber (P.), Konst. d. Cotoins 97. — Maclurin u. Phloretin 241. — Synthese des Benzophloroglucintrimethyläthers 151. 428. — Alkaloide der Granatwurzelnrinde 988.
- Claassen (H.), Alkalität d. Säfte 605.
- Claisen (L.), Einw. v. Oxaläther auf Di-benzylketon 36. — Oxymethylverbb. 77. — Siehe: Bishop (A. W.).
- Clarke (F. W.), Konst. d. Zeolithe 765.
- Classen (A.), Quantitative Analyse durch Elektrolyse 812.
- Claus (A.), Stereoisomerie 9. — Konst. d. Benzols 203. — Die beiden isomeren Formen d. Diazobenzalkaliumsulfats 557. — Loretin 1054. 1055.

- Claus (A.) u. Ammelburg (A.), m-ana-Dibromchinolin 381.
- Claus (A.) u. Brandt (G.), p-Methoxy- α -phenylcinchonins., p-Oxycinchonins. und p-Oxyphenylcinchonin 990.
- Claus (A.) u. Howitz (H.), β -Bromchinolin u. γ -Bromchinolin 557.
- Claus (A.) u. Reinhard (K.), p-Bromchinolin 211.
- Claus (A.) u. Steinitz (J.), Alkylderivv. d. Chinaldin- β -carbons. 986. — Ester u. Betaine v. Chinolinsulfoss. 988.
- Claus (W. H.) u. Rée (A.), Methylenblau 908*.
- Claudian (G.), Stickstoff in den Mohnkapseln 793. — Alkaloide in einigen Samen 793.
- Clayton (E. G.), Citronen- und Orangenschale 122. — Darst. von Kaliumquecksilberjodid 728.
- Clowes, Sicherheitslampe mit Wasserstoffzuführung zur Prüfung der Grubenwetter 641.
- Clowes, Frank, Zus. v. Gasen 355.
- Cluss (A.), Anw. d. Flusssäure zur Darst. einer Hefe ohne Säuerung 684.
- Cochrane (J. B.) und Taylor (T. H.), Reinigung v. Eisen 636*.
- Coehn (A.), Elektrolytische Darst. v. Sauerstoff u. Halogenen 542*.
- Cohen (E.), Best. v. Umwandlungsprodd. auf elektrischem Wege 12.
- Cohen (E.) und Bredig (G.), Umwandlungselement 853.
- Cohen (J. B.), Konst. der Säureamide 655.
- Cohen (J. B.) u. Appleyard (G.), Best. d. Kohlens. in d. Luft 956.
- Cohn (G.), Siede- u. Schmelzpunkte 405.
- Cohn (H.), Kakar als Nahrungsmittel 922.
- Cohn (R.), Das bei d. Pankreasverdauung entstehende Leucin 998. — Verhalten einiger Chinolinderivate im tierischen Körper 999.
- Coleman (A. P.), Antholith 810.
- Colquhoun (W.), Best. v. Harnstoff 671. — Analyse durch Messung feuchter Gase 853.
- Colson (A.), Rotationsvermögen 353.
- Combes (A.), Stereochemie 11. — Triäthylphloroglucin 151. — Synthese von Hexamethylenderivv. 419.
- Commerell (O.), siehe: Paal (C.).
- Conrad (A.), Galbanumharz 170.
- Cook (E. H.), Einw. d. Wärme auf Jodate u. Bromate 74. 580.
- Cooper (W. J.), siehe: Wanklyn (J. A.).
- Cope (F.), siehe: Perkin (A. G.).
- Cossa (A.), Anderson'sche Rk. 210.
- Costerus (J. C.), Sachs' Jodprobe in den Tropen 244.
- Cotton (S.), Analyse d. goldhaltigen Erze 345.
- Counciler (C.), Best. v. Furfurol 221. — Xylose u. Phloroglucin 864.
- Couvée (J. J.), p-Diazobenzolsulfos. 930.
- Cowley (A. J.), siehe: Paul (B. H.).
- Cramer (E.), Sporen v. *Penicillium glaucum* 54. — Messung d. Sonnenstrahlung in hygienischer Hinsicht 331. — Siehe: Rubner (M.).
- Cramer (M.), Säureabbau des Glykogens 245. — Hefe- u. Leberzelle 245. — Umlagerungen d. Zuckerarten 245. — Demonstration des Hefeglykogens in den Zellen 245.
- Crochetelle (J.) u. Dumont (J.), Einfl. d. Chloride auf d. Nitrifikation 492.
- Croizier, siehe: Joannis.
- Crookes (W.), Trennung d. seltenen Erden 668.
- Cross (C. F.) u. Bevan (E. J.), Theorie d. Färberei 132.
- Crossman (T.), Analyse d. Malzes 540.
- Crowther (H. W.), Behandlung d. Rückstandes v. Gaswasser 502*.
- Crowther (H. W.) u. Rossier (E. C.), Fabrikation v. Rhodaniden 1024*.
- Cuneo (G.), β -Phenyl- γ -methylhydantoin 656. — Siehe: Pellizzari (G.).
- Curtius (Th.), Hydrazide u. Azide organ. Säuren 842. 845.
- Curtius (Th.) und Dedichen (G. M.), Synthesen v. Benzolhydrazinen 841.
- Curtius (Th.) und Heidenreich (K.), Stickstoffkohlenoxyd u. Diharnstoff 941.
- Curtius (Th.) u. Schrader (F.), Metall-doppelsalze d. Diammoniaks u. Diamids 834.
- Curtman (Ch. O.), Hydrate v. Calciumbromid u. Jodid 773. — Bettendorf'sche Arsenprobe 814. — Kaliumjodid 904.
- Cushman (A. S.), Nachw. von Strychnin im Leichnam 461.
- Cushman (B. S.), siehe: Dennis (L. M.).
- Dacomo (G.), Chemische Funktion der Filizsäure 279. 319.
- Dahl & Co., Darst. von β -Dinaphtyl-mphenylendiamin 264*. — Darst. v. aromatisch substituierten Amidodinaphtylmethanen 574*. — Darst. eines blauen Farbstoffes aus Tetraphenyltetramidodinaphtylmethan 574*.
- Daikuhara (G.), Reserveprotein in Pflanzen 1050.
- Damerow (F.), Synthese des 3-Äthylisochinolins 696.
- Dannenberg (A.), Einschlüsse in den vulkanischen Gesteinen d. Siebengebirges 446.
- Dapper (C.), siehe: v. Noorden.
- Darling (C. H.), Einw. v. Chlor in Ggw. v. Schwefels. 11.
- Darmstaedter (L.), siehe: Jaffé (B.).

- Dathe (A.), Theorie d. Färbeprozesses 789.
 Daw (F. W.), Best. der Zähigkeit von Schmierölen 463.
 Day (W. C.) u. Bryant (A. P.), Phosphorsäurebest. 298.
 Dédek (V. K.), Reinigung d. Abwässer in d. Zuckerfabrik Kopidlno 251.
 Dedichen (G. M.), siehe: Curtius (Th.).
 Delannoy, Zahl d. möglichen Isomeren bei Kohlenstoffverb. 11.
 Delaye (L.), Vollständige Analyse des Weines 462. 818. 933.
 Delépine, Einw. v. Methylenchlorobromid auf Ammoniak in methylalkoh. Lsg. 147.
 — Einw. v. Methylenchlorid auf Ammoniak in alkoh. Lsg. 147.
 Deltour (Em.), Chem. Analyse d. Honigs 455. 672.
 Denigès (G.), Schneller Nachweis des Zinns 627.
 Deninger (A.), o-Oxydiphenylamin 372.
 Dennis (L. M.) und Cushman (B. S.), Analytische Eigensch. v. Eisenphosphid u. -phosphat 449.
 Dennis (L. M.) u. Magee (W. H.), Chemie d. Cers 773.
 Dent (F.), siehe: Smithells (A.).
 Depaire, Fälschung v. Kakao und Schokolade 1004.
 Desgrez, Synthese d. Benzonitrils 434.
 Desgrez (A.), Ungesättigte Kohlenwasserstoffe 774.
 Deventer, siehe: Van Deventer.
 Dewar (J.), Zähigkeit fester Körper 226.
 — Das neue Element 545. 725. — Verflüssigung v. Wasserstoff 725.
 Dewey (F. P.), Genauigkeit d. technischen Silberprobe 536.
 Dieckhoff (E.), siehe: Engler (C.).
 Dieckmann (W.), Reduktion d. β -Keto-hexamethylen-carbonsäureesters 745.
 Dieterich (Th.), Bovril 486.
 Dieterici (C.), Beziehung von Gefrierpunktsdepression u. osmotischem Druck v. Lsgg. 139.
 Dietrich (P.), Arsennachweis 955.
 Dieudonné (A.), Einw. des Lichtes auf Bakterien 870. — Anpassungsfähigkeit der Bakterien 870. — Bakterientötende Kraft d. Lichtes 870.
 Divers (E.), Fabrikation von Kalomel in Japan 562.
 Divers (E.) u. Haga (T.), Oximidosulfonate u. Sulfazotate 74.
 Doebner (O.), Synthese der α -Alkyl- β -naphthocinchonins. 377. — α -Alkylcinchonins. u. α -Alkylchinoline 589.
 Doebner (O.) und Ferber (E.), Amidoderiv. d. α -Phenylcinchonins. 590.
 Dokkum (L.), Giftige Bestandteile von faulendem Käse 485.
 Donath (E.), Invertierende Wirkungen d. Glycerins 195. — Metallurgie 358.
 Dorp, siehe: Van Dorp.
 Dougal (M. D.), Eine Probe alten schottischen Eisens 409. 583.
 Dressel (O.) u. Kothe (R.), Sulfierungen in d. Naphtalinreihe 41. 692.
 Dreyfus (R.), Virulenz d. *Bacterium coli commune* 293.
 v. Driessen Mareeuw (W. P. H.), Trennung v. Acetanilid, Antipyrin u. Phenacetin 930.
 Drude (P.) und Nernst (W.), Elektrostriktion durch freie Ionen 828.
 Dubs (R. S.), Einfl. des Chloroforms auf d. künstl. Pepsinverdauung 59.
 Duclaux (E.), Prüfung d. Trinkw. 559.
 Dühring (U.), Prioritätsreklamation 141.
 — Gesetz gasförmiger Mischungen 769.
 Düll (G.), siehe: Lintner (J. C.).
 Dürre, Duranametall 270.
 Dumont (J.), siehe: Crochetelle (J.).
 v. Dungern, Hemmung der Milzbrandinfektion 890.
 Dunstan (W. R.) und Dymond (T. S.), Reduktionsprodd. v. Nitroverb. 273.
 Dunstan (W. R.) und Goulding (E.), Einw. von Methyljodid auf Hydroxylamin 272.
 Dupin, siehe: La Réole.
 Dupré (L. W.), Darstellung v. Harnstoff 464*.
 Durand (L.), Huguenin & Cie., Darst. v. Basen durch Kondensation v. Tolidin. bezw. Dianisidin u. o-Amidophenol mittels Formaldehyd 350*. — Darst. v. substituierten Azofarbstoffen 350*. — Darst. v. Basen durch Kondensation von Tolidin. bezw. Dianisidin u. m- oder p-Phenyleddiamin mittels Formaldehyd 350*. — Darst. v. blauen Gallocyaninfarbstoffen 934*.
 Dutto, Best. d. Peptone 1022.
 Dvorkovitz (P.), Darst. v. Koks 395. — Dest. von Torf 395.
 Dymond (T. S.), siehe: Dunstan (W. R.).
 Dyson (G.) u. Harden (A.), Verb. von Chlor mit Kohlenoxyd 513.
 Dzierzowski (S.), Die aus Phenolen u. halogensubstituierten Fetts. erhaltenen Ester u. Ketone 428. — Kondensationsprodd. v. Salicyl- u. p-Oxybenzaldehyd mit Chinaldin 439.
 Eakle (A. S.), Allanitkrystalle von der Trotter Grube 566.
 Easterfield (T. H.), siehe: Sell (W. J.).
 Eberhardt (C.) und Welter (A.), Kondensationsprod. aromatischer Amine mit Formaldehyd 370.
 Eckenroth (H.) und Kock (K.), Thio-kohlensaurer Diphenylester 40.
 Edeleanu (L.) u. Zaharia (A.), Deriv. d. Zimmts. 208.

- Eder (J. M.) u. Valenta (E.), Absorptionsspektren v. Gläsern 506. — Spektrum d. Kaliums, Natriums u. Kadmiums 769.
- Edwards (V.), Best. von Kali in Düngemitteln 958.
- Effront (J.), Einfl. der Fluorverb. auf Bierhefe 259. — Bildung d. Bernsteins. u. des Glycerins bei der alkoh. Gärung 558. — Anpassung von Fermenten an Antiseptika 558. — Einw. der Mineralstoffe u. d. Diastasen auf d. Zellen 697. — Einfl. d. Antiseptika auf Fermente 1046.
- Egeling (C. G.), Unters. des Harns auf Aceton 447.
- Egoroff (J. V.), Diastase 868.
- Ehrenberg (A.), Alkaloide der Calabarbohnen 439.
- Ehrlich (P.) u. Einhorn (A.), Physiologische Wirkung d. Verb. d. Cocainreihe 382.
- Ehrlich (P.) und Kossel (H.), Anw. des Diphtherieantitoxins 1000.
- Ehrmann (E.), Fortschritte in d. Industrie d. Farbstoffe 193. 790.
- Eijkman (C.), Arakfabrikation in Batavia 614.
- Eijkman (T. F.), Refraktometrische Untersuchungen 1.
- Einhorn (A.), Darst. v. monomolekularen anorgan. Säurederivaten d. Isoeugenols 183*. — Siehe: Ehrlich (P.).
- Einhorn (A.) u. Faust (E. St.), Rechts-cocaine, die in der Benzoylgruppe substituiert sind 440.
- Einhorn (A.) u. Frey (C.), Eugenol und Isoeugenol 751.
- Einhorn (A.) u. His (H.), Einige in der Benzoylgruppe substituierte Cocaine 439.
- Einhorn (A.) u. v. Hofe (Ch.), Phenacyl- u. Acetonyleugenoile 752.
- Einhorn (A.) u. Meyenberg (A.), Hexahydroanthranils. 752. — Reduktion der p-Dimethylamidobenzoës. u. d. p-Amidobenzoës. 974.
- Einhorn (A.) u. Willstätter (R.), Darstellung des Cocains aus seinen Nebenalkaloiden 154. — Dihydrogenisation hydrierter Benzolcarbonsäuren 865. — p-Methylendihydrobenzoësäure 865. — Verb. v. hydrierten Toluylsäuren 867. — Das Methylbetaild. Anhydroecgonins 761. — Die isomeren p-Methylendihydrobenzoësäuren 973.
- Ekenberg (M.), Äthyläther 518.
- Ekenstein, siehe: Van Ekenstein.
- Ekker (E. H.), Best. von Natriumhydro-sulfit 106.
- Elbs (K.), Rkk. überschwefelsaurer Salze (Vorlesungsversuch) 407.
- Eliasberg, Jodbasen 91.
- Ellis (C. J.), siehe: Mac Arthur (J. S.).
- Elsner (M.), Cholerabacillus 54. — Platten-diagnose d. Choleravibrio 702.
- Emich (F.), Einwrkg. d. Stickoxydes auf Metalle 546.
- Eminger (A.), siehe: Hilger (A.).
- Emmerich (R.) und Weibel (E.), Eine durch Bakterien erzeugte Seuche unter d. Forellen 294.
- Engel (R.), Trennung v. Chlor u. Brom 110.
- Engel (W.), Eiweißkörper des Blutserums 155.
- Engelmann (Th. W.), Sauerstoffausscheidung chromophyllhaltiger Zellen im Licht 481.
- Engels, siehe: Falsbender.
- Engler (C.), Ester u. Amide der Pyridin-carbons. 240.
- Engler (C.) und Bauer (F. W.), Reduktionsprodd. d. α -Methylpyridylketons 241.
- Engler (C.) u. Diekhoff (E.), Wasser-lösliche Kresolpräparate 926.
- Engler (C.) und Kronstein (A.), Con-hydrin 241.
- Ephraim (J.), Chinolin u. Kyanidin 381.
- Epstein (L.), Akkumulatoren 636*.
- Erchenbrecher, Best. von Chlor im Brom 930.
- Erdmann (H.), Alaune 727. — Platin-metalle 727.
- Erdmenger, Konstitutionsformel Ce-mente 1064.
- Eriksson (K.), Bürette 1061.
- Erlenmeyer jun. (C.) und Knight (N.), Entstehung v. Oxy-laktone aus Phenyl-brenztraubens. 676.
- Erlenmeyer jun. (E.), Benzoylsuperoxyd 863.
- Ermengem, siehe: Van Ermengem.
- Eschweiler (W.), Acetonitrile 198.
- Étard, Gesättigte Lsgg. 828.
- Étard (A.), Mehrere Chlorophylle in der-selben Pflanzenart 480.
- Evers (F.) & Co., Darst. einer leicht lös-lichen Eisenmaltose 184*. — Darst. eines Rostschutzmittels 934*.
- Ewan (Th.), Osmotischer Druck v. Lsgg. 406. — Oxydation v. Phosphor, Schwefel u. Aldehyd 580.
- Fabre (Ch.), Anw. ausgewählter Hefen 539.
- Fajans (A.), Tribromsalol 250. — Siehe: Hüppe (F.).
- Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co., Darst. einer Sulfos. d. Galluss. 183*. — Dars. v. Piperazin 184*. — Erzeugung v. Disazofarbstoffen auf d. Faser 351*. 352*. — Darst. von Farbstoffen aus der Klasse d. Alizarincyanine 352*. — Darst. von β -Nitroverb. d. Oxyanthrachinone 352*. — Darst. von α -Nitroverb. der Oxyanthrachinonfarbstoffe 352*. — Darst. benzylierter Azofarbstoffe 395*. — Darst. alkylierter Alizarinfarbstoffe 398*. — Darst. v. α_1 -Amidodioxynaphthalinsulfos.

- 398*. — Darst. v. Homologen d. Pyrazins 503*. — Darst. v. α_1 -Naphthylamin- β_2 - α_4 -disulfos. 573*. — Darst. eines Diphenylmethanderiv. durch elektrolytische Reduktion v. p-Nitrotoluol 574*. — Darst. von substituierten α_1 - β_2 -Naphthylendiaminen 575*. — Darst. v. α_1 - α_4 -Amidonaphtol- α_2 -sulfos. 575*. — Darst. d. α_1 -Naphthylamin- β_2 -sulfos. aus α -Naphthylamin 575*. 960*. — Darst. eines blauen Azofarbstoffes aus α_1 - α_4 -Dioxynaphtalin- α_2 - β_1 -disulfos. (S) 575*. — Darst. eines blauen Azofarbstoffes aus α_1 - α_4 -Dioxynaphtalin- α_2 -sulfos. (S) 575*. — Darst. von grünblauen bis grünen Diazofarbstoffen 576*. — Darst. roter bis violetter Farbstoffe aus d. Tetrazoverbb. v. Diamidodiphenyläthern 576*. — Darst. von Azofarbstoffen aus aromatisch substituierten α_1 - α_4 -Naphthylaminsulfos. 576*. — Darst. von Diphenyl-naphthylmethanfarbstoff-sulfos. 576*. — Darst. von α_1 -Amido- α_4 -naphtol- α_2 -sulfosäure 608*. — Darst. von braunen bis braunschwarzen Azofarbstoffen 608*. — Darst. v. Amidophenolen durch elektrolytische Reduktion 639*. — Darst. v. zweifach substituierten m-Naphthylendiaminsulfos. 888*. — Darst. von blauen beizenfärbenden Oxazinfarbstoffen 936*.
- Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning**, Darst. nitrierter Eugenyl- und i-Eugenylphenyläthern 183*. — Darst. von s-Formyl- β -phenylhydrazidobuttersäureester 183*. — Darst. einer Sulfos. d. α -Nitroalizarins 351*. — Darst. von α -Nitroalizarin 351*. — Darst. der im Patent 40 571 beschriebenen α -Naphtol-sulfos. S 351*. — Darst. von α -Naphtol aus α -Naphthylamin 351*. 887*. — Darst. roter Farbstoffe aus Rhodamin und Dinetrochlorbenzol 351*. — Darst. von β -Chloranthrachinon 574*. — Darst. des Methyläthers des o-Oxyanthrachinons 607*. — Darst. v. p-Amidoäthoxymethyldiphenylamin 608*. — Darst. eines blauen, beizenfärbenden Farbstoffes der Anthracenreihe 608*. — Darst. v. Farbstoffen aus Phthalsäurerhodaminen 638*. — Darst. schwefelhaltiger Basen der Gruppe des Thiochromogens 638*. — Darst. v. Azofarbstoffen aus α_1 - α_4 -Dioxynaphtalin- β_2 - β_3 -disulfos. 638*. — Darst. eines roten, beizenfärbenden Triphenylmethanfarbstoffes aus p-Nitrobenzaldehyd u. Salicyls. 639*. — Darst. von Tetrabromkohlenstoff 884*. — Darst. von Salzen einer stickstofffreien, jodhaltigen aromatischen Base 887*. — Darst. v. Ecgoninalkylester 888*. — Darst. v. Nitrofarbstoffen d. Rhodaminreihe 912*. — Darst. resorbierbarer Eisenverbb. d. Phosphorfleischs. 935*.
- Farr (E. H.) und Wright (R.), Best. d. Alkaloide 602.
- Fasbender (R.), Doppelchloride d. Alkalimetalle mit Gold 609.
- Falsbender und Engels, Filtrier- und Fällungsapp. 918.
- Faust (E. St.), siehe: Einhorn (A.).
- Favre (C.), Kondensation des Formaldehyds mit Alkoholen d. fetten Reihe 469.
- Fayolle (M.), siehe: Villiers (A.).
- v. Fedorow (E.), Mineralogisches aus d. nördl. Ural 443.
- Feld (L.), Darst. von trockener Glanzwichse 960*.
- Felippone (Fl.), Fälschungen in Uruguay 488.
- Fenton (H. J. H.), Oxydation von Weinsäure 416.
- Ferber (E.), siehe: Doebner (O.).
- Fermi (C.) u. Montesano (G.), Dekomposition des Amygdalins durch Mikroorganismen 243.
- Fermi (C.) und Pernossi (L.), Tetanusgift 48. — Enzyme 698.
- de Ferranti (S. Z.) und Noad (J. H.), Fabr. von Bleiweiß 501*.
- Ferraro (A.), Rkk. d. Santonins, Veratrin u. Resorcins 953.
- Ferratini (A.), Dihydrochinolin 786.
- Ferrière (S.), Nachw. des Abrastols im Wein 462.
- Féry, Refraktometer 505.
- Fettback (H.), Carboxyl- und Hydroxylderivv. der α -Phenylcinchonina. 589.
- Fèvre (A.), siehe: Petit (A.).
- Fiebig (F.), Darst. eines Schleiföles 399.
- Field (W. D.), Pyroxylin 541.
- Fileti (M.), Molekulargewicht des Quecksilberchlorids 548.
- Fileti (M.) und Baldracco (G.), Konst. der Oxybehens. 838.
- Fileti (M.) und Ponsio (G.), 2,3-Undekadion 839.
- Filipowsky (J.), Hämoglobin und seine Derivv. als Nährboden für pathogene Bakterien 921.
- Filsinger (F.), Unters. des Leinöls 301. — Unters. d. amerikanischen Ringäpfel 592.
- Finck (H.), siehe: Wallenstein.
- Finckh (J.), Geruchsverhältnisse der Alkylsulfide 28.
- Finkelstein (B.), Darst. einer borsaurehaltigen Gerbsäureverbindung 886*.
- Fischer (B.) u. Grätzner (B.), Quecksilberformamid 738. — Wismutsalze 966.
- Fischer (E.), Zwei neue Hexite 195. — Osasone u. Hydrasone d. Zuckergruppe 750. — Wrkg. d. Enzyme 1044.
- Fischer (E.) u. Beensch (L.), Synthetische Glucoside 759.
- Fischer (E.) und Hunsalz (P.), Hydr-azinoacetaldehyd 684.

- Fischer (E.) und Jennings (W. L.), Verbb. der Zucker mit d. mehrwertigen Phenolen 34.
- Fischer (E.) u. Thierfelder (H.), Verh. von Zuckern gegen Hefen 360.
- Fischer (E. B.), Bakteriologische Unters. d. Luft über d. Meere 52.
- Fischer (F.), Kohlenunters. 908.
- Fischer (M.), Wirtschaftlich wertvolle Bestandteile im Roggenkorne 173.
- Fischer (O.), Orthodiamine 978.
- Fischer (O.) u. Hepp (E.), Fluorescein-anilid 983.
- Fischer (O.) und Jonas (O.), Oxydation d. aromatischen o-Diamine u. o-Amidophenole 980.
- Fischer (O.) u. Schmidt (H.), o-Amido- α -phenylmethan 982.
- Fischesser (A.) & Co., Darst. von α_1 -Naphthylamin- $\alpha_2\beta_2$ -trisulfosäure aus α_1 -Nitronaphthalin- $\alpha_2\beta_2$ -disulfosäure mittels Sulfiten 888*.
- Fittig (R.), Ungesättigte Säuren 968.
- Fleck (H.) und Schmidt (E. F.), Molybdänamide 967.
- Fleitmann (Th.), Best. d. gewöhnlichen Beimischungen des Reinnickels 177.
- Fletcher (F. W.), Chinapräparate 1024*.
- Fletcher (G.), Apparat zur Best. der Grubengase 500*.
- Fleurent (E.), Amidosäuren bei d. Spaltung vegetabil. Proteinsubstanzen 417.
- Flückiger (F. A.), Austral. Manna 341.
- Flügge (C.), Milchsterilisierung u. Darmkrankheiten d. Kinder 385.
- Focke, Nachweis kleiner Mengen Zucker im Harn 453.
- Foerster (F.), Einw. v. Säuren auf Glas 258. — Verwitterung d. Gläser 258. — Chem. Natur d. Metalllegierungen 651. 728. 837. — Prüfung einiger Glassorten 788.
- de Forcrand, Acetylessigsäureäthylester 26.
- Forest (E.) u. Bucholz (F. L. H.), Zinkplatten, Ersatz f. Lithographensteine 501.
- Formánek (E.), Stickstoff- u. Harnsäureausscheidung 58.
- Fraenkel (C.), Abwässer Marburgs 382.
- Framm (F.), siehe: Töhl (A.).
- Frank (L.), Einw. v. Aluminium auf d. Kohlenstoff 18.
- François, Best. d. Quecksilbers 715.
- Frank (O.), Fettersorption 483.
- Frankenburg (J.) und Weber (C. O.), Muster auf wasserdichte Stoffe zu drucken 636*.
- Frankforter (G. B.), Jodide v. Narceïn 291.
- Frankfurt (S.), Keimpflanzen v. Cannabis sativa 704.
- Frankland (P.) und Mac Gregor (J.), Optische Aktivität der Fl. 403. 577. — Molekularablenkung in der Reihe der Äther der aktiven Diacetyl-glycerinsäure 404. 577.
- Franz (B.), siehe: Zulkowski (K.).
- Freese (H.), siehe: Hantzsch (A.).
- v. Freudenreich (E.), Blähen der Käse 164. — Siehe: Lang (M.).
- Freund (M.), Dithiourazol 237.
- Freund (St.), siehe: Goldschmidt (H.).
- Freundler, Weinsäureäther mit aromatischen Radikalen 85. — Rotationsvermögen gelöster Körper 139.
- Frey (C.), siehe: Einhorn (A.).
- Friedel (C.), Valeraldehyd 27. — Thiohypophosphate 513. — Apophyllit 928.
- Friedheim (C.), Komplexe Säuren 19.
- Friedheim (C.) und Mozkin (J.), Kondensationsprodd. v. Alkaliphosphaten od. -arsenaten mit Chromaten und Sulfaten und solche v. Nitraten mit Sulfaten 19.
- Friedrichs (F.), s.: Gattermann (L.).
- Fritsch (P.), Chlorierung des Alkohols 467. — Chlorierung des Acetons 468. — Darst. von Diphenylacetaldehyd 471.
- Fritsch (P.), und Schumacher (W.), Chlorierung des Athens 468.
- Frohmann (E. D.), siehe: Noyes (W. A.).
- Frohwein, Best. des Fettgehaltes der Milch 1067.
- Funcke (F.), siehe: Hinsberg (O.).
- Gabriel (S.), Darst. v. Pyrazinen 503*. — Darst. von Phenylnitromethan 945.
- Gabriel (S.) und Posner (Th.), o-o'- α -Tricyandibenzyl 754.
- Gabritschewsky (G.), Rolle der Leukoeyten bei der Diphterieinfektion 1002.
- Gaedicke (J.), Einfluss der Gelatine auf die doppelte Zers. der Salze 546.
- Gaes (F.) und Ammelburg (A.), Nitro- β -diazonaphthaline 693.
- Gaglio (G.), Erkennung der Quecksilberdämpfe in der Luft 452.
- Gallinek (A.), Darst. von m-Diamidodibenzimidazol 350*.
- Gantter (F.), Best. des Kältepunktes der Öle 176. — Gasvolumetrische Methoden 854.
- Garcia, Fischfäulnis 1048.
- Garelli (F.), Erstarrungspunkte isomorpher Mischungen 771.
- Garelli (F.) und Montanari (C.), Kryoskopisches Verh. von Substanzen mit gleicher Konst. wie das Lösungsmittel 915.
- Garros, Prunose 317.
- Gasselin (V.), Einw. von Borfluorid auf einige organ. Verbb. 549.
- Gattermann (L.), Elektrolyt. Reduktion arom. Nitrokörper 361.
- Gattermann (L.) und Friedrichs (F.), Einw. des elektr. Stromes auf Benzol 361.

- Gattermann (L.) und Rüdts (H.), Kondensation arom. Alkohole 744.
- Gattermann (L.) u. Weinlig (K.), Siliciumverb. 359.
- Gaud (F.), Best. des Traubenzuckers 668. — Zers. d. Glucose durch Alkalien 863. — Best. der Glucose durch alkalische Kupferlsgg. 1020. — Siehe: Allein.
- Gawalowski (A.), Rudolfquelle in Maffersdorf 339. — Analyse eines Weisweines von beanstandeter Zus. 905. — Apparat zum Einstellen schäumender Fl. auf die Marke 1025. — Ärodekterkölbchen 1026. — Trockenschrank 1026.
- Goerlign (H. C. P.), Gebrauch v. Schwefel in den Zuckerfabriken 128. — Lösliche Phosphorsäure 633. — Magnesia in Fabrikationskalk auffinden 634. — Siehe: Went (F. A. F. C.).
- Gehe & Co., Natriumacetat als Konservierungsmittel 1052. — Papayotin 1054.
- Geigy (J. R.) & Co., Darst. von Monomethylanilin 503*. — Darst. von Farbstoffen durch Kondensation v. Benzidin u. seinen Homologen mit p-Nitrotoluol-säure 639*. — Darst. v. Trisulfosäuren alkylierter Triphenylpararosanilinfarbstoffe 639*.
- Gennari (G.), Spektrochemie d. Cumarons und Indens 209.
- Genvesse (P.), Aromatische Sulfone 88.
- v. Georgievics (G.), Einfl. der Struktur d. Gespinnstfasern auf d. Aufnahme von Farbstoffen 821. — Das Wesen des Färbeprozesses 822.
- Gerlach (O.), siehe: Lossen (W.).
- Gernez (D.), Rhamnose 275.
- Gernhardt (V.), Verhütung d. Siedeverzuges; Neue Siedegefäße 137.
- Gerock (J. E.), siehe: Schneegans (A.).
- Gesellschaft für Chemische Industrie, Darst. von schwarzen Disazofarbstoffen der Kongogruppe aus Dioxy-naphtoëmonosulfosäure 639*. — Darst. brauner Baumwollfarbstoffe aus Diazobenzoëssäure und Bismarckbraun 640*. — Darst. eines grünblauen Säurefarbstoffes d. Triphenylmethanreihe 980*.
- Geyer (H.), Anziehen der Cemente 1064.
- Ghira (A.), Atomistische Brechung einiger Elemente 1. — Brechungsvermögen metallorgan. Verb. 1.
- Gibbs (W.) u. Reichert (E. T.), Einw. chem. Verb. auf Tiere 250.
- Gilchrist (P. S.), Darst. von Schwefelsäure 389.
- Gilson (E.), Zellmembran d. Pilze 874.
- Giorgis (G.), Saures Thalliumcarbonat 773.
- Girard (A.), Vermehrung d. Ernten durch Schwefelkohlenstoff 171.
- Gird (W. K.), Aräometer für die Zuckeranalyse 913.
- Gladding (Th. S.), Best. von Schwefel in Pyriten 297.
- Glasenap (H. W.), Zersetzbarkeit und Nachw. des Cocains im Tierkörper 220.
- Glasenapp (M.), Fehlerquelle bei d. Best. des Fuselöls 1065.
- Glaser (C.), Aufschließen von Pyriten mittels Natriumsuperoxyd 715. — Mafsanalytische Best. d. wasserlöslichen Phosphorsäure 814.
- Glaser (F.), Best. d. Phosphorsäure nach der Citratmethode 714.
- Glaser (F. C.), Darst. porösen, rauch-schwachen Schießpulvers 935*.
- Glücksman (C.), Best. reiner Phosphorsäurelsgg. 601. — Verbindungsfähigkeit d. Blaus. mit Benzaldehyd 663. — Blausäurebest. 116. 348. 672.
- Göttig (Ch.), Bildg. v. Chlorhydrinestern 281.
- Göttig (G.), Darst. v. Metallniederschläger 392.
- Gold Extracting Company, siehe: Mac Arthur, (J. S.).
- Goldschmidt (C.), Isochinolinsynthese 951. — Siehe: Bamberger (E.).
- Goldschmidt (G.), Verflüssigung u. Haltbarmachung von tierischem Leim 400.
- Goldschmidt (G.) und v. Hemmel-mayr (F.), Scoparin 290.
- Goldschmidt (H.), Derivate d. Carvols 361.
- Goldschmidt (H.) und Freund (St.), Drehungsvermögen optisch aktiver Körper 354.
- Goldstein, Zerlegung des Wasserstoff-superoxyds durch Fermente 442.
- Goncalves (C.), Apparat zur Entnahme v. Wasserproben 698.
- Gonnard (F.), Altersbezüge zwischen Basalt und Phonolith 1060.
- Gooch (F. A.) u. Hodge (B.), Nachw. und Abscheidung des Arsens bei Ggw. von Antimon und Zinn 112.
- Gooch (F. A.) und Howland (J.), Jodo-metrische Best. der Tellursäure 626.
- Gooch (F. A.), und Kreider (D. A.), Nachw. von Alkaliperchloraten 343. 494. — Darst. von Chlor für Laboratoriums-zwecke 511.
- Gooch (F. A.) u. Moseley (H. P.), Best. v. Arsen im Kupfer 627.
- Gooch (F. A.), und Phelps (J. K.), Be-der Arsensäure durch Einw. von Natrium und Bromkalium 626.
- Gordon (B.), Piperazin 710.
- Gosio (J.), Linksmilchsäure bildende Vi-brionen 701.
- Gossman (Ch.), Konst. d. Chinaalkaloide 845.
- Gottstein (A.), Dekomposition d. Amygdalins durch Mikroorganismen 243.
- Goulding (E.), siehe: Dunstan (W. R.).

- Goyder (G. A.), Einw. von Cyankalium auf Gold und andere Mineralien 128.
- Graber (H.), Diopsid u. Apatit v. Zöptau 876.
- Gradenwitz (H.), β -Oxynaphtoës. 757.
- Graebe (C.), Methylakridone u. Methylakridine 475.
- Graebe (C.), u. Răteanu (A. Sc.), Umwandl. von Fluoren in o-Aminodiphenyl 475.
- Grawitz, Lysidin 898.
- Gregor (G.), Einw. von Jodmethyl auf Resacetophenonkalium 746.
- Gregor (J.), siehe: Mac Gregor.
- Gregory (J. C.), Status nascens 1031.
- Gréhant (N.), Verbrennungsprodukte des Leuchtgases 396. — Auerbrenner 396. 541.
- Greiner (E.), Automatische Pipette 825.
- Grell (F.), siehe: Häussermann (C.).
- Griffiths (A. B.), Ein Ptomain aus dem Harn Krebskranker 214. — Ptomain im Harn 1000.
- Griggi (G.), Nachw. freier Benzoës. im Benzonaftol 925.
- Grigoriew (A. W.), Zers. d. Hühnereweisses durch Vibrionen 701.
- Grimaux (E.), Laborde und Bourru, Die Homologen des Chinins 154.
- Grimbert (L.), Unters. von W. auf Typhusbacillen 243. — Sterilisation des Wassers 441. — Kommabacillus 994.
- de Groot (J.), Neue Eiseneiweißpräparate 339.
- Gruber (M.), Cholerastudien 53.
- Grützner (B.), siehe: Fischer (B.).
- Gruy (F.), Darst. von Aluminiumsulfid 126.
- Guareschi (J.), Triacetamin 197. — Einw. von Äthylendiamin auf Phoron u. Mesityloxyd 198. — β -Cyan- γ -phenylpseudostyryl 211.
- Günther (C.), Stralauer Rohrw. 710.
- Günther (C.), und Niemann (F.), Berliner Leitungswasser 711.
- Guerbet, Darst. der Salze und Ester der Campholsäure 40. — Darst. d. Campholsäure 40. — Deriv. d. Camphols 325. — Isocampholsäure, eine neue Säure 474.
- Guillebeau (A.), siehe: Hess (E.).
- Gurman (A.), Elektrolyse der Nitrosylschwefelsäure 648.
- Gustavson (G.), Produkte d. Einw. des Chlors auf Trimethylen 839.
- Guthrie (M.), siehe: Browne (H. R.).
- Guttmann (O.), Fabrik. des rauchlosen Pulvers 396.
- Guye (Ph. A.), Formel von van der Waals 8.
- Guyot (A.), siehe: Haller (A.).
- Haack (R. H.), Wasserlösliche Kohlenwasserstoffe 924.
- Haarmann und Reimer, Umwandlung v. Verb. d. Citralreihe 184*. — Darst. neuer Riechstoffe aus Citral 184*.
- Haddon (A.), Vergilben d. Albuminbilder 394.
- Haefele (E.), Andalusit 1059.
- Haefner (G.), Stiefelwiche 261.
- Häussermann (C.), Gehalt d. Salpeter an Perchlorat 513. — Ameisensaures Chromoxyd 836.
- Häussermann (C.) und Grell (F.), Dinotritolnole 675.
- Häussermann (C.) u. Naschold (W.), Darst. von Kaliumchlorat 124.
- Häussermann (C.) und Teichmann (H.), Diphenole 688.
- Haga (T.), siehe: Divers (E.).
- Hahn (M.), Einw. verschiedener Säuren bei der Pepsinverdauung 618.
- Haller (A.) und Guyot (A.), Derivate d. Benzoylbenzoesäure 368. — Dimethyl- und Diäthylamidobenzoylbenzoesäure 429.
- Hallwachs (W.), Lichtbrechung u. Dichte verdünnter Lsgg. 508. — Siehe: Kohlrausch (F.).
- Halphen (G.), Analyse d. Schweinefettes 716. — Siehe: Riche (A.).
- Hamburger (H. J.), Best. d. osmotischen Spannung eiweißhaltiger Fll. 577.
- Hamilton (C. C.), siehe: Bigelow (W. D.).
- Hammerl (H.), Choleravibrionen 701. — Desinfektionswert d. Trikresols 925.
- de Han (J.) und Huyse (A. C.), Koagulation d. Milch durch Cholerabakterien 442.
- Hanusek (T. F.), Gewürzfälschungen 166. — Safranfälschungen 488.
- Hanes (E. S.), siehe: Meldola (R.).
- Hanke (E.), Grubengasbest. 494.
- Hannay (J. B.), Neue flüchtige Verb. d. Bleisulfids 192. — Reaktion zwischen dem Sulfid mit dem Sulfat u. dem Oxyd des Bleies 410. — Metallurgie d. Bleies 633.
- Hansen (A.), Stoffbildung bei d. Meeresalzen 481.
- Hansen (E. Ch.), Essig bildende Spaltpilze 920.
- Hantzsch (A.), Urethan 32. — Oxyurethan 32. — Stereoisomerie bei Diazoverbb. 320. — Stereoisomere Salze der Benzoldiazosulfos. 324. 741. — Konst. d. Diazobenzols. 324. — Stereoisomere Diazamidoverbb. 372. — Bildung v. Farbstoffen aus stereoisomeren Diazoverbb. 1037.
- Hantzsch (A.) u. Freese (H.), Schwefelhaltige Begleiter der Anilinasen 780. — Schwefelgehalt und Chlorkalkreaktion d. Anilins und Paraamidophenols 1035.
- Harden (A.), siehe: Dyson (G.).

- Hardingham (G. G. M.), siehe: Mac Ilwaine (A. W.).
 v. Hardmuth (F.) u. Benze (L.), Darst. von Ätzalkalien 262*.
 Hardy (H.), siehe: Budden (E. R.).
 Hargreaves (J.) u. Bird (T.), Elektrolyt. Apparate 500*. — Darst. von Alkali 501*.
 Harnack (E.), Zur Frage der krystallisierten und aschefreien Albumins 47.
 Harnack (E.) und Hochheim (W.), Temperatureniedrigende Wrkg. krampferregender Gifte 333. — Wirkungen d. Brieger'schen Tetanusgiftes 334.
 Harries (C. D.), Äthanhydrazoäthan 735.
 Harrington (B. J.), Nephelin, Sodalith und Orthoklas 569.
 Harris (W.) und Meyer (V.), Molekularzustand d. Kalomeldampfes 193.
 Hartmann (Ch.) und Meyer (V.), Darst. d. Jodobenzoës. 280. — Jodoniumbasen 286.
 Hartog (P. J.), Gemische und Verbh. 580.
 Harvey (S.), Extraktion der im W. gel. Gase für deren Unters. 218.
 Hauchecorne, Steinkohlenfunde der Eifel 66.
 Hauenschild, Totbrennen von Cement 1065.
 Haworth (E.) und Perkin jun. (W. H.), Hexamethylenbromid 81.
 Hay (H. B.) und Park (J. M.), Färben v. baumwollenen Geweben und Garnen 304*.
 Haymann (K.), siehe: Auwers (K.).
 Hazard (J.), Decken- und Stichbasalte in d. Lausitz 1013.
 Hedin (S. G.), Neues Spaltungsprod. der Hornsubstanz 993.
 Heermann (P.), Duisberg zur Erwiderung 94.
 Hefelmann (R.), Ätzkalk enthaltendes Brunnenw. 162. — Unters. v. Bleiweiß in Öl 181. — Rechtsdrehende Bienenhonige 584. — Durchführbarkeit einer polizeilichen Butterkontrolle 592. — Rechtsdrehende Blütenhonige 656. — Kontrolle d. Verkehrs mit Schweinefett 670.
 Heffter (A.), Kakteen 565. — Kakteenalkaloide 1042.
 Heibling (J.), Fabrikation von Thonerde aus Thonen 904.
 Heidenreich (A.), Indoxazene 92.
 Heidenreich (K.), siehe: Curtius (Th.).
 Heidweiller (A.), s.: Kohlrausch (F.).
 Heinebuch (A.), Nachw. geringer Zuckermengen im Harn 115.
 Heintsch (W.), Derivate d. Veratrums. und des Veratrols 281. — Diäthylprotocatechus. 281.
 Heise (R.), Heidelbeerfarbstoff 846.
 Hellin (D.), Verh. der Cholerabacillen in aeroben und anaeroben Kulturen 870.
 Hellriegel, Nährstoffbedürfnis d. Zuckerrübe 616.
 Helmers (O.), Einw. von Schwefels. auf Mineralöle 911*. — Löslichmachen von Phenolen, Kohlenwasserstoffen etc. in Wasser 941*.
 Helmacker (R.), Schwefel in Rufaland 624. — Goldvorrat Rufalands 625.
 v. Helmolt (H.), siehe: Witt (O. N.).
 v. Hemmelmayer (F.), siehe: Goldschmidt (G.).
 Hemmer (L. Ph.), Plastische Massen aus Cement, W. und Gummilag. 263*.
 Hempel (W.), Milchunters. J. Lehmann's 120.
 Henke (F.), siehe: Volhard (J.).
 Henning (G. F.), Choleraimmunität 619.
 Henriques (R.), Vulkanisation d. Kautschuks 135. 500. — Unters. von Kautwaren 258.
 Henry (L.), Einw. d. Haloides. auf Formaldehyd 584.
 Hepp (E.), siehe: Fischer (O.).
 Herfeldt (G.), Chlorochroms. Kalium 359.
 Herran (A.) und Bruneau (B.), Darst. gefärbter Ölfirnisse 907.
 Herz (J.), Milchfälschungen 121.
 Herzig (J.), Ätherifizierung der aromatischen Hydroxylgruppe 675.
 Hess (E.), Schaffer (F.) u. Lang (M.), Wrkg. des Glaubersalzes auf das Euter u. die Milch 486.
 Hess (E.) u. Guillebeau (A.), Agalaktie der Ziegen 165.
 Hesse (O.), Die in der echten Cotorinde enthaltenen krystallisierbaren Stoffe 1041.
 Hesse (W.), Kuhmilch u. Cholerabacillen 216.
 Hessert (W.), Geiselfärbung ohne Beize 699.
 Hest, siehe: Van Hest.
 Heubner (O.), Kuhmilch als Säuglingsnahrung 896. 1003.
 Heuck (R.), Furalcyanakryls. 739.
 Heuss (R.), siehe: Seiler (Fr.).
 Hewitt, Totbrennen von Cement 1065.
 v. Heyden Nachf. (F.), Synthetische Darst. von Saligenin 657. — Reinigung v. rohem Toluolsulfonamid 935*.
 Heyl (P.), siehe: Smith (E. F.).
 Heyl (R.), Coffeinsulfosaures Natrium 333.
 Hibbs (J. G.), siehe: Smith (E. F.).
 Hilger (A.) und Eminger (A.), Quant. Best. d. Theobromins im Kakao Samen 462.
 Hill (H. B.) u. Sawyer (H. E.), Dehydratschleims. aus β -Methylbrenzschleims. 233.
 Hillebrand (W. F.), Chem. Unters. d. Meteorits v. Beaver Creek 571.
 Hilsont (E.), siehe: Lézé (R.).
 Hiltner (L.), siehe: Nobbe (F.).
 Hinrichs (G.), Steinmeteorite 929.

- Hinsberg (O.), Einw. v. Phosphortri- u. -pentachlorid auf o-Toluyldiamin 679.
Hinsberg (O.) und Funcke (F.), Aldehydinreaktion 680.
Hinsberg (O.) u. König (F.), Hydrierte Chinoxaline 695.
His (H.), siehe: Einhorn (A.).
Hittcher, Milch von 16 einzelnen Kühen 483. — Verbuttern v. Rahm 712.
Hitzel (E.), Die sauren Sulfate des Anilins u. d. o- u. p-Toluidins 153.
Hjelt (E.), siehe: Aschan (O.).
Hobbs (W. H.), Vulkanit 876.
Hochheim (W.), siehe: Harnack (E.).
Hodge (R.), siehe: Gooch (F. A.).
Höglom (A. G.), Melilith in Cement 1065.
Höndorf, Becker & Co., Darst. v. Bariumhydroxyd 836*.
Hoerlin (J.), siehe: Königs (W.).
v. Hössle (C. H.), p-Oxybenzoesäure-methylester 86.
v. Hofe (Ch.), siehe: Einhorn (A.).
Hoff, siehe: Van't Hoff.
Hoffmann (Fr.), Konservierung der Nahrungsmittel 1053.
Hoffmeister (W.), Verbesserter Trockenkasten 825.
Hofmann (J. J.), siehe: Pareau (A. H.).
Hofmann (K. A.), Thioanilin von Merz u. Weith mit d. Schmp. 105° u. ein neues Isomeres 976.
Holde (D.), Sonnenblumenöl 79.
Holleman (A. F.), Oxalendiamidoxim 551.
Holliday (R.) & Sons u. Bindschadler (H.), Darst. einer Indigoküpe 804*.
Holliday (R.) & Sons und Holliday (R.), Darst. neuer Farbstoffe 502*.
Holt (W.) u. Sims (W. E.), Oxydation v. Alkalimetallen 75.
Hoogewerff (S.) u. van Dorp (W. A.), Substituierte Isoimide d. Phthals 556.
Hooker (S. C.) und Wilson (E.), Umwandlung von o- in p- und von p- in o-Chinonderivv. 277.
Hoppe-Seyler (F.), Diffusion v. Gasen in W. 227. — Chem. Änderungen der Lebensprozesse 247. — Messung der respiratorischen Aufnahme und Abgabe v. Gasen am Menschen 526.
Horn (W.), siehe: Baumann (J.).
Hosaeus (H.), siehe: Koch (A.).
Hotter (E.), Best. d. Gerbstoffes in Obst-säften 603.
Houdet (V.), Colostrum d. Kuhmilch 525.
Howe (J. L.), Ruthenium 269.
Howe (W. T. H.), s.: Penfield (S. L.).
Howell (E. E.), Meteorit v. Beaver Creek in Columbia 571.
Howitz (H.), siehe: Claus (A.).
Howland (J.), siehe: Gooch (F. A.).
Huber (A.), siehe: Arthus (M.).
Hübner (E.), Pepsinverdauung 156.
Hüppe (F.), Nachw. d. Choleragiftes 47.
Hüppe (F.) u. Fajans (A.), Kulturen im Hühnerei und Anaërobiose der Cholera-bakterien 441.
Huguenin, siehe: Durand (L.).
Huguet (R.), Offizinelle Phosphors 167.
Hummel (J. J.), Einw. des Lichtes auf gefärbte Stoffe 906. — Siehe: Liechti (L.). — Siehe: Perkin (A. G.).
Hunsalz (P.), siehe: Fischer (E.).
Hurlburt (E. B.), Alaunstein 529.
Hurter (F.), siehe: Brock (J.).
Hurter (F.) u. Omholt (J.), Fabrikation v. Soda u. v. Monocalciumphosphat 308*.
Hussak (E.), Brazilit 444.
Hutchinson und Patterson, Zus. der Baumwollpflanze 155.
Huyse (A. C.), Kalorimetrische Schwefelwasserstoffbest. 108. — Koagulation d. Milch durch Cholerabakterien 613. — Siehe: de Han (J.).
Igelström (L. J.), Mineralog. Notizen 1060.
Ingersoll (C. A.), Hemimorphe Wulfenitkrystalle 767.
Ingle (H.), p-Diacetylbenzol 777.
Ipsen (C.), Strychninachweis 178.
Isaëff und Ivanoff, Immunisierung des Meerschweinchens gegen d. Vibrio Ivanoff 52.
Isaëff u. Kollé (W.), Unterss. mit Choleravibrionen 994.
Ishii (J.), Mannan 1048. — Vork. von Mucin in Pflanzen 1050.
Istrati, Steinsalzlager 546.
Ivanoff, siehe: Isaëff.
Iwanowsky (D.), Einfl. des Sauerstoffs auf die alkoholische Gärung 635.
Jaccard (M.), siehe: Chuard (E.).
Jackson (H.), Phosphoreszenz 225.
Jackson (W. M.), siehe: Manchester Oxygen Co., Lim.
Jacob, Harnsäure etc bei Leukämie 484.
Jacobson (P.) und Piepenbrink (P.), Reduktionsprodd. v. Azoverbb. 981.
Jacobson (V.), Derivv. d. Opiazons 96.
Jäger (G.), Innere Reibung d. Lagg. 406.
Jaffé (B.) und Darmstädter (L.), Abscheidung von Wollwachs aus Wollfett 934*.
Jaffé (M.), Benzidinsenföl 153.
Jaffé (M.) u. Kühn (B.), Einw. v. Thiophosgen auf Äthylendiamin 273.
Jannasch (P.), Best. des Schwefels in Sulfiden 109.
Jannasch (P.) u. Locke (J.), Topas 61. — Ein fluorfreier Humit 568. — Apa-tit 625.
Jannasch (P.) und Rose (E.), Metall-trennungen 716.

- Jannasch (P.) u. Weiler (M.), Einw. v. Natrium auf Monobrommestilen 777.
- Jaworowski (A.), Gerichtlich-chemische Unterss. 219. — Nachw. von Traubenzucker 537.
- Jeep, Flüssiger Raffinadezucker 490.
- Jenkins (H. C.), Existenz der flüchtigen Verb. PbS_2O_4 411.
- Jennings (W. L.), siehe: Fischer (E.).
- Jensch (E.), Unters. d. Zinkerze 715.
- Jesser (L.), Alkalitäten 128.
- Joannis, Einw. von Phosphorwasserstoff auf Kalium- u. Natriumammonium 834.
- Joannis u. Croizier, Verbb. d. Ammoniaks mit Silbersalzen 22.
- Jörgensen (A.), Hansen's System der reinen Hefekultur 559.
- Jörgensen (S. M.), Konst. der Kobalt-, Chrom- u. Rhodumbasen 963.
- Johanny (G.), Einw. von Blaus. auf ungesättigte Aldehyde 551.
- Johnson (F.), Best. des Schwefels im Pyrit 1017.
- Johnson (G.), Nachw. von Zucker im Harn 453.
- Johnson (S. W.), Best. d. Phosphors. 298.
- Jolin (S.), Kieselguhrfilter 622.
- Jolles (A.), Best. des Bilirubins in der Galle 116.
- Joly, Temperatur u. photochem. Wrkg. 791.
- Jonas (O.), siehe: Fischer (O.).
- Jones (E. W. T.), Trübungstemperatur v. Ölen u. Fetten mit Eg. 457.
- Jones (H. C.), Resultate der Messungen der Gefrierpunkte verd. Lsgg. 140. — Lösungstension v. Metallen 191. — Erniedrigung d. Gefrierpunktes d. Lösungsmittels durch Elektrolyte 446.
- Jones (W.), Ein Reduktionsprodukt von o-Sulfobenzoesäurechlorid 35.
- Jorissen, Best. fremder Substanzen in Spirituosen 816.
- Joukowsky (M.), Oxydation d. Brassidinsäure mit Kaliumpermanganat in alkal. Lsg. 271.
- Joulie (H.), Zus. u. Nährstoffbedürfnisse d. Cerealien 802.
- v. Jüptner (H.), Darstellung v. fertigem Schweisseisen aus Rohluppen 127. — Die Eggertsche Phosphorprobe 449. — Luftpyrometer 722. — Gewichtsanalytische Best. d. Phosphors mit molybdänsaurem Ammon 813. — Best. d. Eisens in Erzen, Schlacken etc. 815.
- Jungers, Nachw. v. Pferdefleisch 1067.
- Kähler (M.), Filterplatten 401.
- Kahlbaum (G. W. A.), Quecksilberluftpumpe 137.
- Kahlbaum (G. W. A.) u. v. Wirkner (C. G.), Gesetz der korrespondierenden Siedetemperaturen 356.
- Kahlenberg (L.), Reduktionsgeschwindigkeit v. Eisenchlorid durch Zinnchlorür 76.
- Kahn (S.), 2-Methylakridon u. 2-Methylakridin 476.
- Kallbrunner (H.), Verw. v. Tamarinden zur Weinfälschung 392.
- Kamen (L.), siehe: Kluczenko (B.).
- Kann (M.) u. Tafel (J.), α -Phenyläthylamin 746.
- Kaplan (S.), Talgtiterbest. 1022.
- Kassner (G.), Unterss. über die Orthoplumbate d. Erdalkalien 727.
- Kastle (J. H.), Farbe v. Salzen in Lsg. 11.
- Katz (J.), Harzburger Cordoquelle 1000.
- Kaufmann, Ort der Bildg. d. Harnstoffs im Tierkörper 796.
- Kaufmann (V.), 2,4-Dimethylakridon u. -akridin 476.
- Kawalki (W.), Diffusionsfähigkeit einiger Elektrolyte in A. 140.
- Kayser (R.), Beziehungen von Fett und Kohlehydraten zum Eiweißumsatz des Menschen 58. — Unterss. d. Safrans 593.
- Kedrowski (W.), Zwei Buttersäure produzierende Bakterienarten 48.
- Kehrmann (F.), Raumisomere Chinonoxime 278.
- Kehrmann (F.) u. Böhm (E.), Komplexe anorgan. Säuren 231.
- v. Kéler (H.), siehe: Lunge (G.).
- Keller (H. F.), Analyse von amerikan. Raffinadkupfer 1020.
- Kemp (J. F.), Leucit aus Sussex County 807.
- Kempner (W.), Schwefelwasserstoffbildg. d. Choleravibrio im Hühnerei 871.
- Kilgore (B. W.), Best. d. Phosphors. 1015.
- Kiliani (H.) u. Bazlen (M.), Neue Derivv. d. Digitogenins 758.
- Killing (C.), Best. reduzierenden Zuckers mit Fehling'scher Lsg. 454. — Unters. der Butter auf fremde Fette 1065.
- Kinzelberger & Co., Darst. v. einfachen u. gemischten Disazofarbstoffen d. Congo-Gruppe 351*.
- Kippenberger (C.), Best. der Kohlensäure in d. Wässern 176. 451. 495. 627. 754. — Trennung v. Hydroxyden, Carbonaten und Dicarbonaten der Alkalien 599. — App. für gasanalytische Zwecke 665.
- Kipping (F. S.), α -Hydrindon 92.
- Kipping (F. S.) u. Pope (W. J.), Salinderivv. d. Camphers 523. — Campher-sulfochlorid 524.
- Kirchhoff (H.), Disubstituierte Bernstein-säuren 653.
- Kissling (R.), Tabakrauch 336. — Vakuumometer 1027.
- Kitzing (J.), Neue Darstellungsweise der α, α -Dimethyladipinsäure. 232.
- Klages (A.), 1,5-Diketone 662.
- Kläverweiden (Th. J.), Blauwerden des Käses 712.
- Klebs (E.), Diamidopropions. 333.

- v. Klecki (V.), Ransigwerden der Butter 164. — Einige aus ranziger Butter kultivierte Mikroorganismen 165.
- Kleemann (W.), Darst. einer wasserfreien Leg. v. Wollfett in Benzin 463*.
- Klein (C.), Optische Studien an Granat, Vesuvian u. Pennin 927.
- Klein (E.), System Hermite 159.
- Klein (J.), Milchwirtschaftl. Institut zu Proskau 494.
- Klemperer (G.), Elektrolytische Abschwächung virulenter Bakterienkulturen 893.
- Klempner (M.), Wirkung des Kupfers auf d. tierischen Organismus 620.
- Klett (A.), Flußverunreinigung 160.
- Klieisen (J.), Thionylverb. substituierter Phenylhydrazine 677.
- Klien, Wrkg. d. Phosphate auf d. Haferpflanze 483.
- Klimenko (W.S.), Vergiftung mit Fleischgift 338.
- Klimont (J.), Technologie d. Harzessenz 765. 846.
- Klobb (T.), Verb. d. Pyridins mit Permanganaten 94. — Synthesen mit Cyanessigäther 863.
- Klockmann (F.), Geologie d. nordwestlichen Harzes 65.
- Kloepfel (E.), siehe: Stobbe (H.).
- Klucsenko (B.) u. Kamen (L.), Cholera in d. Bukowina 49.
- Knapp (F.), Der feurige Fluß u. d. Silikate 587. 605.
- Knauer (W.), o-Chlorphosphine der zweiatomigen Phenole 679.
- Knieder, Kolorimetrische Kobaltbest. 452.
- Knight (N.), s.: Erlenmeyer jun. (C.).
- Knobloch (J.), Darst. einer Türkischrotölseife 263*. — Eine neue Reihe mafsanalytischer Methoden 538.
- Knoevenagel (E.), Darst. d. Methylendiacetessigesters und seiner Homologen 72*. — 1,5-Diketone 659. — Darstellungsweise der Glutarsäure 787. — Synthese des symmetrischen Carvacrols 743. — Derivv. d. 1,3-Diketocyclohexans 748.
- Knorr (L.), Darst. v. Pyrazolderivv. 182*. — Darst. v. 1-Phenyl-2-oxäthyl-3-methylpyrazolon 182*. — Tautomeriefälle in d. Pyrazolreihe 421. — Pyrazolreihe 422. — Kondensation von Methylhydrazin mit β -Diketonen 490.
- Knorr (L.) u. Macdonald (J.), Methylpyrazol 425.
- Knorr (L.) und Öttinger (B.), Kondensation von Hydrazin mit Dimethylacetylaceton 432.
- Knorr (L.) u. Pschorr (R.), Darst. des 1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-oxy-5-pyrazolons 464*.
- Knüttel (S.), Die vulkanischen Ereignisse von 1898 879.
- Kny (L.), Anthocyan 485.
- Koch (A.) u. Hosneus (H.), Froschlaich d. Zuckerfabriken 708. — Verhalten der Hefen gg. Glykogen 869.
- Koch (F.), siehe: Möhlau (R.).
- Kock (K.), siehe: Eckenroth (H.).
- Köhler (H.), Steinkohlenteerdestillation 635.
- Koehne (F.), Verh. einiger Säureimide im Organismus 296.
- König, Nährstoffaufnahme d. Pflanzen 480.
- König (K.) und von Kostanecki (St.), Derivv. d. Oxyxanthone u. das Maklurin 319.
- König (F.), siehe: Hinsberg (O.).
- König (J.), Steinkohlengrubenwasser 382.
- König (J.) u. Bömer (A.), Luft in Baumwollspinnereien 161.
- Königs (W.), Merochinen u. Cincholoipon 218.
- Königs (W.) u. Hoerlin (J.), Cinchotin oder Hydrocinchonin 760.
- Koapp (R.) & Co., Anw. v. Kieselfluorchromverb. in d. Färberei 268*.
- Körper (B.), Verteilung der Bakterienkolonien i. Esmarch'schen Rollröhrchen 50.
- Kohlmann (B.), Brotunters. 468.
- Kohlrausch (F.), Widerstandsbest. von Elektrolyten 832.
- Kohlrausch (F.) und Hallwachs (W.), Dichtigkeit verd. was. Lsgg. 509.
- Kohlrausch (F.) u. Heidweiller (A.), Reines W. 65.
- Kolle (W.), Choleravibrionen 890. — Siehe: Isaef.
- Komarowsky (A.) u. v. Kostanecki (St.), Benzoeresorcin 862.
- Kommission der Gemeindevertretungen in England, Fälschungen in England 487.
- de Koninck (L. L.), Zus. d. kohlensauren Ammoniake 75.
- de Koninck (L. L.) und Nihoul (E.), Best. d. Schwefels in organischen Substanzen 843.
- Konowaloff (M.), Wirkg. der Salpeters. auf Isopropylbenzol 33.
- Kortright (F. L.), siehe: Trevor (J. E.).
- Kosmann, Konstitution hydratisierter Verb. 389.
- Kosmann (B.), Kristallw. 60. — Bindung des W. in organ. Verb. 359. — Zus. hydraulischer Bindemittel 1064.
- Kossel (A.), Gewinnung von Nucleins. 935*.
- Kossel (A.) u. Neumann (A.), Spaltungsprod. d. Nucleins. 708.
- Kossel (H.), Bacillus pyocyaneus 294. — Siehe: Ehrlich (P.).
- Kossowitsch (P.), Fixieren die Algen freien Stickstoff? 244.
- v. Kostanecki (St.), Konst. d. Euxanthona 378. — Siehe: Komarowsky (A.).

- Kothe (R.), siehe: Dressel (O.).
 de Kowalski (J.), Mischung v. Fl. 833.
 Kozireff (D.), siehe: Tanatar (S.).
 Krafft (F.), Darst. beliebiger Minderdrucke 306.
 Krafft (F.) u. Lyons (R. E.), Diphenylselenid 369. — Diphenyltellurid; Darst. v. Sulfiden, Seleniden, Telluriden 369.
 Krafft (F.) u. Roos (A.), Darstellung v. Säureestern 885*.
 Krafft (F.) u. Stern (A.), Verh. d. fett-sauren Alkalien u. d. Seifen in Ggw. v. W. 813.
 Král (H.), Titration mit Fehling'scher Lsg. 448. — Best. d. salpetrigen Säure 854.
 Kramm (W.), Physiologische Wrkg. der Hydrohydrastinium hydrochloricum 59.
 Kratschmer (F.) u. Wiener (E.), Best. d. Kohlens in d. Luft 814.
 Kraus (S.), Liquor Aluminiumi acetici 628.
 Kreider (D. A.), siehe: Gooch (F. A.). — Siehe: Penfield (S. L.)
 Kremers (E.), siehe: Urban (L. C.).
 Kresling (K.), Biologie und Chemie des Tuberkel- u. Rotzbacillus 103.
 Kretschnmer (F.), siehe: Paal (C.).
 Kronstein (A.), siehe: Engler (C.).
 Krüger (F.), Calciumgehalt der Leberzellen d. Rindes 798. — Schwefel- und Phosphorgehalt der Leber und Milzzellen
 Krüger (M.), Best. d. Stickstoffes 298. — 798.
 Ausscheidung d. Harns. 483. — Harns., Adenin u. Hypoxanthin 919.
 Krüger (M.) u. Wulff (C.), Best. d. sog. Xanthinkörper im Harn 933.
 Krüss (G.) u. Thiele (E.), Lösungszustand d. Jods 580.
 Krug (W. H.), Californische Weine 789.
 Kruse (W.), Hygienische Beurteilung des W. 50. — Verbesserung d. Plattenverfahrens 101.
 Kuhlring (O.), Oxydation d. Toluallloxazins 686.
 Kühn (B.), siehe: Jaffé (M.).
 Kuhn (J.), Ausnutzung d. Stickstoffs beim Stallmist 493.
 Kühn (M.), Konservierung d. Milch 460.
 Külz (E.) u. Vogel (J.), Kohlehydrate d. Leber 1051.
 Kummel (W.), Filtration d. W. 161.
 Küster (F. W.), Molekulargewichtsbest. an festen Lsgg. 355. — Jodometrische Best. von β -Naphthol 462. — Schmelzpunkt v. Gemischen isomorpher Salze 828.
 Kukla (A.), Anw. von schwefliger Säure bei d. Mälzerei 606.
 Kulisch (P.), Gewinnung konzentrierter Moste aus gefrorenen Trauben 130. — Glyceringehalt der Weine 461. 495. 629.
 Kulisch (V.), Synthese v. Chinolin 289.
 Kunz (G. F.), Topas v. Texas u. Diamant v. Wisconsin 310.
 Kunz (Ph.), o-Chlorphosphine d. Phenole u. d. Naphtole 678.
 Kunze (W. E.), Trennung v. Theobromin u. Coffein 179.
 Kunz-Krause (H.), Emetin 764. 992.
 Kutosow (L.), Best. d. Pikrins. 932.
 Kyll (Th.), Kaliapp. 342. — Absorption-apparat 342. — Technik d. Bakteriologie bei Wasserunters. 441.
 Laborde, siehe: Grimaux (E.).
 Lach (B.), Ceresinindustrie 960. 1071.
 Lachmann (A.), siehe: Thiele (J.).
 Lachmann (A.) u. Thiele (J.), Nitramind. Harnstoffgruppe 147.
 Lachowicz (B.), Einw. der Anilinderivate auf Benzoin 556.
 Ladenburg (A.), Krystallform d. weinsauren β -Pipercolins 99.
 Ladenburg (A.), Mugden (M.) und Brzostowicz (O.), Konst. d. Dimethylpiperidins 477.
 Lafont (J.), siehe: Bouchardat (G.).
 Lagodzinski (K.), β -Anthrachinon 94.
 Laguardia (P.), Nachw. v. Kaliwasserglas 630.
 Lam (A.), Fälschungen in Holland 252. 852.
 Lamal, Morphinreaktion 602.
 Lambert (A. A.), Desinfektion durch Elektrizität 383.
 de Lambilly (P. R.), Synthetische Darst. v. Ammoniak 224.
 Landolt (H.), Drehungsvermögen aktiver Körper 5.
 Landsteiner (K.), Chols. 56.
 Lane (A. C.), Hornblenden 530.
 Lang (H. O.), Systematik der Eruptivgesteine 69.
 Lang (M.), siehe: Hess (E.).
 Lang (M.) u. v. Freudenreich (E.), Oidium lactis 102.
 Lang (S.), Umwandlung des Acetonitrils im Tierkörper 796.
 Lange (G.), Fälschungen in Deutschland 851.
 Lange (H.), Truxillas. 87.
 Langer (J.), Best. reiner Phosphorsäure-lsgg. 600.
 La Réole u. Dupin, Prüfung d. Vaseline 668.
 Lasche (G.), Der Lunge-Rohrman'sche Plattenturm 902.
 Laser (H.), Makroskopische Wasserunters. 854.
 Lassar-Cohn, Die krystallisierbaren Säuren d. menschlichen Galle 56. 525.
 v. Laszczynski (St.), Löslichkeit einiger anorgan. Salze in organ. Fl. 724.
 Latimer (C. W.) und Warren (J. W.) Ptyalinogenfrage 248.
 Laube (H.), Baryt u. Hornstein in Gängen d. Porphyrs von Teplitz 443.

- Laubi (M. A.), Fälschungen in d. Schweiz 852.
- Lauffer (O.), Entfernung von Kesselstein 935*.
- Laurie (A. P.), Verh. v. Legierungen in einem galvanischen Element 265.
- Lauth (Ch.), Derivate der Oxazin- und Eurhodinreihe 89.
- Laves (E.), Das Fett d. Frauenmilch 247. — Respirationsversuche am gesunden Menschen 528. — Siehe: Weintraud (W.).
- Lea (M. C.), Relative Affinität gewisser Säuren 142. 187. — Umwandlungen von mechanischer in chemische Energie 187. — Prioritätsanspruch von Prof. Spring 577. — Legg. v. metallischem Silber 837.
- Lebedeff (J.), Umwandlung der Elaidinsäure in Isocöhl- u. Ölsäure 271.
- Lebedeff (E. J.), Brot aus kornradehaltigem Roggenmehl 851.
- Le Bel (A.), Veränderung des Rotationsvermögens mit der Temperatur 404.
- Lecco (M. T.), Beurteilung d. stark eisenhaltigen Grundwässer 591.
- Le Chatelier, Zus. hydraulischer Bindemittel 1063.
- Le Chatelier (H.), Löslichkeitsgesetz d. normalen Körper 7. — Manganstahl 497.
- Leclainche (E.), Eine neue Septikämie bei d. Ringeltauben 560.
- Lederer (L.), Synthese v. Phenolalkoholen 555.
- Leent, siehe: Van Leent.
- Lehmann (K. B.), Sauerteiggärung 102. — Mehl u. Brot 894.
- Lehmann (M.), Geschwefelte Abkömmlinge d. Propylamins 673.
- Lehmann (O.), Sedimentation und Farbstoffabsorption 7. — Elektrische Konvektion, Sedimentation u. Diffusion 190.
- Leicester (J.), Einw. von Chinonen auf m-Nitranilin u. Nitro-p-toluidin 203.
- Leichmann (G.), Freiwillige Säuerung d. Milch 703.
- Lengfeld (F.) u. Stieglitz (J.), Stickstoffhalogenverbb. 37.
- Leo (H.) u. Sondermann (R.), Biologie d. Cholerabacillen 49.
- Leone (R.), siehe: Peratoner (A.).
- Leonhardt (A.) & Co., Darst. blauer basischer Farbstoffe aus Nitrosodialkyl-m-amidophenol und m-Diaminen d. Benzolreihe 398*. — Darst. blauer basischer Farbstoffe aus Nitrosodialkyl-m-amidop-kresol u. Diaminen d. Benzolreihe 399*. 640*. — Darst. blauer basischer Farbstoffe aus Dialkyl-m-amidophenolen 399*. — Darst. eines basischen Farbstoffes d. Pyrongruppe 640*. — Darst. blauer basischer Farbstoffe aus Dimethyl-m-amido-p-kresol 640*. — Darst. von Diamidodioxyditolylmethan 640*. — Darst. eines blauen basischen Farbstoffes 720*.
- Lepereq (G.), Methyl- und Äthylnitrosobutyrate 611. — Einw. alkal. Nitrite auf Äthylbrompropionat 612.
- Lepierre (Ch.), Atomgewicht d. Thalliums 18. — Analyse eines havierten Käses 664.
- Lepsius (B.), Esterbildung aromatischer Säuren 235.
- Le Roy (G. A.), Entwicklung d. latenten Bildes 824.
- Lésault, siehe: Périgne.
- Lescoeur, Milchanalyse 816.
- Lescoeur (H.), Wasserhaltige Metallchloride 609.
- Lesser (R.), Monosulfoss. des Phenyl- β -naphthylamins 682.
- Levene (P. A.), Zuckerbildende Funktion des N. vagus 562.
- Levi (E.), siehe: Zanetti (C. U.).
- Levy (M.), Osteomalacische Knochen 57.
- Lewinsky (J. C.), Nachweis d. Asparagins 114.
- Lewkowitsch (J.), Analyse v. Fetten 349.
- Lezé (R.), siehe: Hilsont (E.), Labprobe d. Milch 257.
- L'Hôte (L.), Fälschung der Milch durch Entrahmung 253.
- Libbey jun. (W.), Gase d. Kilauea 812.
- Lieben (A.), Konst. d. fetten Säuren 549.
- v. Liebenberg, Düngungsversuche zu Hafer u. Gerste 172.
- Liebermann (C.), Truxen 87. — Alloximsäure 375. — Darst. v. Cocain 382.
- Lieblein (V.), Best. d. Acidität d. Harns 931.
- Liebreich (O.), Chlorgehalt d. Adeps lanae 170.
- Liechti (L.) u. Hummel (J. J.), Beizen v. Wolle mit Chrom 132.
- Liesegang (R. E.), Platintonung 541. — Relief v. Bromsilbergelatineplatten 791. — Rhodansilber 791. — Das latente Bild 907.
- Lightfoot (Th. M.), Arsenkies 806.
- Lilienfeld (L.), Hämatologische Unterss. 55. — Proteinähnliche Substanzen 478. — Blutgerinnung 922.
- Linder (S. E.) u. Picton (H.), Leg. u. Pseudolog. 507. 508.
- Lindet (M. L.), Entwicklung u. Reifen d. Äpfel 617.
- Lindgren (W.), Eingoldführendes Konglomerat 811.
- Linebarger (C. E.), Beckmann's Siedepunktapparat 185. — Die Siedepunkte verd. Legg. v. W. in A. und in Ä. 509.
- Ling (A. R.), Anhydro-o-sulfaminbenzoesäure 1024*.
- Linge, siehe: Van Linge.
- Lintner (C. J.), Abbau d. Stärke durch Diastase 426.
- Lintner jun. (C. J.), Fortschritte in der Bierbrauerei 394. 499. — Kohlehydrate d. Bierwürze 655.

- Lintner (J. C.) und Düll (G.), Achroodextrin 864.
- v. Lippmann (E. O.), Zuckerraffination ohne Knochenkohle 392.
- Liverseege (J. F.), Westphal'sche Wage für Wachse u. Harze 722.
- Locher (J.), p-Phthaldicyanessigäther 363. — m-Phthaldicyanessigäther 470. — 4-Methylakridon u. -akridin 476.
- Locke (J.), Thoriummetaoxyd 962. — Siehe: Jannasch (P.).
- Löb (W.), Molekulargewichtsbest. 406.
- Löffler (F.) u. Abel (R.), Keimtötende Wrkg. d. Torfhumus 699.
- Loew (O.), Energie des lebenden Protoplasmas 244. — Bildung v. Proteinsubstanzen in Pflanzen 1049.
- Loew (O.) und Tsukamoto (M.), Giftwirkung d. Dicyans 159.
- Löwenthal (S.), Chlor- u. amidochromsaure Salze 230.
- Lohmann (P.), Chlorbestimmungsmethoden im Wollfett 901.
- von Lohr, Wasserlösliche Kohlenwasserstoffe 488.
- Lomnitz (E.), Trimethyltrimethylentrisulfon 274.
- Looft (E.), Methylcyklopentenon 199. — Neue Holzölbestandteile 200.
- Losanitsch (S. M.), Milosin, Alexandrolit u. Avalit 388.
- Lossen (C.), Goldführende Erze mit Brom zu behandeln unter Regeneration d. angewandten Broms 958.
- Lossen (W.), Eine Rk. der Dihydroxamsäuren 158. — Amidartige Derivate des Hydroxylamins 558.
- Lossen (W.) und Gerlach (O.), Brommesakonsäure 913.
- Loth (F. u. Michaelis (A.), Einw. von Thionylchlorid auf einige organische Verbb. 677.
- Lotsy (J. P.), Aufnahme freien Stickstoffs durch den Senf 482.
- Lotter (M.), Wasser- und Ölfarben für Kunstmaler 1069.
- Louguinine (W.), Latente Verdampfungswärme d. gesättigten Alkohole d. Fette 915. — Anwendung des Trouton'schen Gesetzes auf die gesättigten Fettalkohole 1081.
- Ludwig (E.), Pormaldehyd zur Konservierung von Nahrungsmitteln 385. — Nachw. von Teerfarbstoffen in Wein 453.
- Lübbert (A.) u. Peters (R.), Giftigkeit d. Expirationsluft 794.
- Luggin (H.), Lichtempfindl. Elektrode 353.
- Luib, siehe: Barth (M.)
- Lumière (Gebr.) und Seyewetz, Neue Klasse v. Entwicklern 907.
- Lundy (J. J.), siehe: Wilson (W. V.).
- Lunge (G.). Wassergas in Amerika 135. — Prüfung d. „präparierten Teers“ 536. — Kondensation v. Salze. 903.
- Lunge (G.) und Abenius (W.), Konzentration d. Schwefels. 902.
- Lunge (G.) und v. Kéler (H.), Unters. zweier Kohlenzole aus Kokarohgasen 1070.
- Lunge (G.) und Lwoff (A.), Nachw. u. Best. von Stickstoff 254. — Best. von Kohlenstoff in Stahl u. Eisen 450.
- Lunge (G.) und Lyte (C. H. M.), Darst. v. Atzalkalien u. bas. Bleisalzen 224.
- Lunge (G.) u. Lyte (F. M.), Darst. von Atzalkali, Salpeters. u. Eisenoxyd 262.
- Lunge (G.) u. Porschnew (G.), Stickstofftrioxyd 771.
- Lunge (G.) und Schocher-Tscherny (M.), Wertbest. v. Mergeln 603.
- Lungwitz (E.), siehe: Schweitzer (H.).
- Lux (J.), Wiederbelebung gebrauchter Knochenkohle 911.
- Lwoff (A.), siehe: Lunge (G.).
- Lychenheim, Best. d. Phosphorgehalte in Kohlen u. Koks 535.
- Lyons (R. E.), siehe: Krafft (F.).
- Lyte (C. H. M.), siehe: Lunge (G.).
- Lyte (F. M.), Darst. v. Alkalicarbonaten u. Chlor 263. — Darst. von Chlor und raffiniertem Blei 501. — S. Lunge (G.).
- Lyte (F. M.) u. (C. H. M.), Aufarbeitung v. Chlorcalcium- und Chlormagnesiumlaugen 542.
- Maas (Ph.), siehe: Smith (E. F.).
- Maassen (A.), Vibrio d. asiatischen Cholera 242.
- Mac Arthur (J. S.), Ellis (C. J.) und The Cassel Gold Extracting Company, Extraktion v. Gold u. Silber 502.
- Mac Clintock, siehe: Vaughan (V. C.).
- Mac Connel (W.), Gasgehalt d. Kohle 135.
- Macdonald (A.), Behandlung von Bleiglanz 304.
- Macdonald (J.), siehe: Knorr (L.).
- Macdougall (A.), Legierungen zu Drähten 502.
- Mac Dougall (J. S. u. J. T.), Insektenvertilger 1024.
- Mac Elroy (K. T. P.), Legg. v. Aceton 773.
- Mac Gregor (J.), siehe: Frankland (P.).
- Mac Ilhiney (P. C.), Analyse d. Lacke 118. — Best. d. Köttstorfer'schen Zahl v. dunkel gefärbten Substanzen 301. — Best. d. Jodzahl v. Fetten 302. — Trennung d. Harzöls v. Mineralölen 302.
- Mac Ilwaine (A. W.) u. Hardingham (G. G. M.), Extraktion v. Öl 637.
- Mackenzie (W. C.), Natriumnitrat in Ägypten 388.
- MacLeod (H.), Gelbe Modifikation des Arsens 833.

- Mac Millan (W. G.), Die Farbe d. Messings 391.
- Mader (W.), MilCHFettbestimmungs- methode 629.
- Märcker (M.), Unters. der Vegetations- station Halle 174. — Wirkungswert verschiedener Thomaspophatmehle 594. — Zus. d. Zuckerrüben 595.
- Magee (W. H.), siehe: Dennis (L. M.).
- Magnani, siehe: Angeli (A.).
- Magnanini (G.) und Bentivoglio (T.), Einw. d. Essigsäureanhydrids auf Bernsteins. 79.
- Maitre (A.), Dattelweine u. Feigenweine 906.
- Malagnini (G.), Einw. von salpetriger Säure auf Isomethyleugenol 522. — Siehe: Angeli (A.).
- Maltzós (C.), Feuerkugeln und Fall mehrerer Meteoriten in Griechenland am 19. Juli laufenden Jahres 812.
- Manasse (O.), Synthese aromatischer Oxyalkohole 778. — Siehe: Baeyer (A.).
- Manasse (O.) u. Rupe (H.), Oxydation d. Menthons 376.
- Manchester Oxygen Co., Lim. u. Jackson (W. M.), Ausnützung des Druckes komprimierter Gase 636².
- Mandelstamm, Lebensfähigkeit d. Choleravibrionen im W. 108.
- Mangin (L.), Pektinsubstanzen 469.
- Mangold (C.), Ricinusöl-, Ricinelaïdin- u. Ricinestearols. 272.
- Mann (F.) und Tollens (B.), Best. der Glykurons. 88.
- Mansfeld, Butter 387.
- Maquenne (L.), Respiration der Blätter 329. — Pflanzenatmung 1051.
- Marchlewski (L.), siehe: Schunck (E.).
- Marchlewski (S.), Anilinverb. der Glucose 360.
- Markwald (W.), Pyridinreihe 43. — Konst. der Ringsysteme 200. — Chino- pyridine 438. — Amido- u. Nitroderivv. d. Pyridins 438.
- Margulies (R.), Oxydation normaler fetter Säuren 271.
- Marie (T.), Extraktion d. freien Säuren aus d. Bienenwachs 584.
- Markownikoff (W.), Unters. des Suberons 24.
- Markwald (B.), Kali chloricum-Vergif- tung 337.
- Martenson (J.), Desinfektionsapp. 384.
- Martin (L.), siehe: Roux (E.).
- Mason (W. P.), Borsäurewerke v. Lar- darello 513 — Härtung des Mörtels 1067.
- Mason (W. P.) und Bowman (J. W.), Gold- u. Silberverlust bei d. Schlacken- probe 114.
- Massol, Thermische Unters. der Nitro- benzoëss. 152.
- Massot (W.), Kondensation v. Aceton mit Malons. 27. — Kondensation v. Methyl- äthylketon mit Malons. 232.
- Mathias (E.), Spez. Wärme d. fl. schwef- ligen Säure 647.
- Malignon (C.), Verbrennung d. Eiweiß- körper im Organismus 148. — Harn- säurehydrat 149. — Metallderivate des Formyl- u. Acetylharnstoffs u. d. Oxalur- säure 149. — Neue Harnstoffsalze 149. — Substitution v. Alkoholradikalen 355. — Siehe: Berthelot.
- Matthes (M.), Chemie des leukämischen Blutes 335.
- Maull (C.), Schüttelwerk 305. — Wasch- vorrichtung 305. — Verschlussvorrich- tung für Flaschen 402.
- Maumené (E.), Brechweinsteine 191. — Tripelacetate des Uranyls 192. — Zus. d. Wassers 408.
- Mauthner (J.) u. Suida (W.), Cholesterin 279.
- Mayan, Glasvergoldung 905.
- Mayer (Th.), Darst. von Antimonfluorür- alkalisulfatdoppelsalzen 542².
- Mayrhofer (J.), Entkeimung des Fluß- wassers 161.
- Medicus (L.), Unters. d. Kaffeesurrogate 900.
- Medicus (L.) u. Trillich (H.), Unters. d. Kaffeesurrogate 671.
- Meineke (C.), Jodometrie 448.
- Meissl (E.), Milch 885.
- Meissner (F.), Das Öl von Erigeron Ca- nadense 440.
- Meldola (R.), Einw. des Lichtes auf ge- färbte Stoffe 906.
- Meldola (R.) u. Hanes (E. S.), m-Azo- verb. 285. — Azoverbb. der Orthoreihe 782.
- Meldola (R.) u. Southerden (F.), Azo- p-kreolderivv. 91.
- Meldola (R.) und Streatfeild (J. W.), p-Dinitrodiazamidobenzol 685.
- Melikoff (P.) und Pissarjewsky (L.), Meteorit v. Zabrodje 71.
- Menkes (J.), Darst. v. Calcium phospho- ricum 339.
- Menozi (A.) u. Appiani (G.), Derivv. d. Glutamins. 29.
- Merk (E.), Darst. von o-Brom-, bezw. o- Chlorphenol aus hochehitztem Phenol 885².
- Mervill (G. P.), Mikroskopische Unters. d. Meteorits v. Beaver Creek 571.
- Methner (Th.), Einw. von Formaldehyd auf Chinaldin 950.
- Metschnikoff (E.), Unters. über die Cholera u. d. Vibrionen 102. — Immu- nität 1001.
- Metzner (R.), Verb. v. HF mit W. 1032.
- Meugin, Trennung u. Best. v. Zinn und Antimon 452.

- Meyenberg (A.), siehe: Einhorn (A.).
v. Meyer (E.), Phenylisoxazonimid 91.
Meyer (F.), Unters. d. Zinkerze 345. — Wertbest. des Zinkstaubs 452. — Gaswaschflasche mit Flüssigkeitsdichtung 723.
Meyer (H.), Tannigen oder Acetyltannin 621.
Meyer (J.), Zerlegung von Wollfett in seine Bestandteile 463*.
Meyer (L.), Acetylen, eine Warnung 970. Darst. d. Paraffine 971. — Die niederen Paraffine: Äthan und Propan 972. — Trockenschrank 1028.
Meyer (L.) und Seubert (K.), Atomgewichte d. Wasserstoffs und d. Sauerstoffs 938.
Meyer (V.), Äthylnitrols. u. Nitromethan 281. — Siehe: Harris (W.). — Siehe: Hartmann (Ch.).
Meyer (V.) und Sudborough (J. J.), Gesetz d. Esterbilg. aromat. Säuren 280.
Meyerhoffer (W.), Reziproke Salzpaare 405.
Michael (A.), Einw. von Natriummalonäthylester auf Benzalacetone 673.
Michael (A.) und Tissot (G.), Brommesakons. 673.
Michael (H. A.), Konst. d. Phloretins 951.
Michaelis (A.), Thionylverb. 368. — o- u. n-Chlorphosphine d. aromatischen Reihe 678. — Siehe: Loth (F.).
Michaelis (A.) u. Schulze (G.), n-Oxychlorphosphine d. aromat. Amine 679.
Michaelis (W.), Geschmolzener Cement 1064.
Miers (H. A.), Einige Anomalien im Wachstum d. Alaunkrystalle 805.
Millan (W. G.), Zwei neue App. zur kalorimetrischen Kohlenstoffbest. 1053.
Millan, siehe: Mac Millan.
Miller (E. H.), Succinimid 274.
Miller (J. A.), Analyse des Malzes 116.
v. Miller (W.) und Plöchl (J.), Blaus., ein Reagens 97. — Stereoisomere Anilverb. 98.
v. Miller (W.) u. Rohde, Konst. d. Cinchonins 45.
Mills (W.), Metallurgie v. Metallsulfaten 636*.
Milone (U.), Fettextraktionsapp. 642.
Minor (W.), Darst. v. Bleisuperoxyd 412.
Minor jun. (J. C.), siehe: Penfield (S. L.).
Miolati (A.), Beständigkeit der Imide zweibasischer Säuren 274. — Siehe: Werner (A.).
Mittelbach (F.), Spez. Drehung des Fibrinogens 47.
Model (A.), Serpentin d. Rothenkopfs 69.
Möhlau (R.), Einführung d. Phenylgruppe in cyclische Verb. 372. — Formfluorescein 429.
Möhlau (R.) u. Koch (P.), Fluoresceinfarbstoffe 1036.
Moffat (C. D.), Darst. überfetteter Seifen 541.
Mohr (P.), Titrimetrische Best. d. Magenacidität 535.
Moissan (H.), Aluminium 268. — KrySTALLISIERTES Aluminiumcarbid 268. — Unters. über Chrom 408. — Graphit 609. Schmelzung und Verflüchtigung durch d. elektr. Bogen 643.
Moldenhauer (K.), Fällung v. Gold aus Cyanidlsgg. durch Aluminium 72*.
Mole (P.), siehe: Angeli (A.).
de Molinari, Fälschungen in Belgien 1004.
Moljawk-Wisotzki (P. S.), Haferfett 918.
Montanari (C.), siehe: Garelli (F.).
Montemartini (C.), Dimorphismus des Kaliumfluorborats 75. — Siehe: Paternò (E.).
Montesano (G.), siehe: Fermi (C.).
Moor (C. G.), siehe: Allen (A. H.). — Siehe: Chattaway (Wm.).
Moore (B.), Oberflächenspannung und osmotischer Druck 647.
Moore (J.), siehe: Thompson (W. G.).
v. Moraczewski (W.), Verdauungsprodd. des Caseins und ihr Phosphorgehalt 923.
Moreau, Rotationsvermögen d. Camphers und Molekulargewicht einiger Lösungsmittel desselben 239.
Moreau (P. A.), Härten kalkhaltiger Steine 542*.
Moreigne (H.), Best. des Gesamt-S im Harn 1061. — Best. des Gesamt-N im Harn 1062.
Moritz (J.), Weinstatistik für 1892 520.
Morley (E. W.), Eine selbstthätige Quecksilberluftpumpe 185.
Morpurgo (G.), Best. des Ricinusöls 179.
Morrell (R. S.), siehe: Ruhemann (S.).
Mory (A. V. H.), siehe: Noyes (W. A.).
Moscheles (R.), Unters. v. Harnsteinen 301.
Moseley (H. P.), siehe: Gooch (F. A.).
Mouren (Ch.), Tropin 328. — Einw. von Thionylchlorid auf einige anorganische u. organische Verb. 510. — Ecgonin 845.
Mozkin (J.), siehe: Friedheim (C.).
Mühlhäuser (O.), Erdöl 70.
Mühsam (R.), Bacillus pyocyaneus 53.
Müller (C.), Unters. v. Getreidefrüchten 448.
Müller (F. C. G.), Formen d. Kohlenstoffes im Stahl 788.
Müller (K.), Düngung in viehlosen Wirtschaften 491.
Mugdan (M.), siehe: Ladenburg (A.).
Munk (J.), Stoffwechsel- und Ernährungslehre 1051.

- Munsche (A.), Best. d. Stärke durch alkoholische Gärung 220. 300. — Bildung von Isomaltose im Bier 1069.
- v. Muzakózy (C.), Reifegrad u. Fettgehaltsbest. d. Käse 851.
- Mylius (E.), Unreinheiten in *Calcaria carbonica* 167.
- Naegeli (E.), Verschiedene Mitteilungen 618.
- Nahm (A. N.), Best. des Fettgehaltes der Milch 669.
- Namias (R.), Das Tonen mit den Ferrocyaniden d. Metalle 792.
- Naschold (W.), s.: Häussermann (C.).
- Nasini (R.), und Anderlini (F.), Therm. v. Monte Irone 72.
- Nass (G.), Best. v. Mangan, Magnesium, Zink, Kobalt und Nickel 601. — Regulieren der Temperatur in Trockenkästen 642.
- Natanson (L.), Thermodynamische Deutung des Maxwell'schen Gesetzes 14.
- Natterer (K.), Unterss. im östlichen Mittelmeer 1014.
- Naylor (W.), Systeme der Abwasserbehandlung 382.
- Nef (J. U.), Konst. der Salze der Nitroparaffine 729. — Das zweiwertige Kohlenstoffatom 731.
- Nencki (M.), Synthesen hydroxylierter aromatischer Basen 327. — Stellung d. Seitenketten in den Ketonen aus Pyrogallol 976. — Verh. d. aromat. Oxyketone im Tierkörper 998.
- Nernst (W.), Dissociation des W. 7. — Bemerkung gegen Dühring 142. — Die mit d. Vermischung konz. Lsgg. verbundene Änderung der freien Energie 509. — Siehe: Drude (P.).
- Neubauer (H.), Best. d. Phosphorsäure 111.
- Neumann (A.), Desinfizierende Wirkung d. wasserlöslichen rohen Carbols. 101. — Siehe: Kossel (A.).
- Neumann (B.), Potential d. Wasserstoffes 143.
- Neumann (G.), Analyse von Schwermetallen durch Titrieren mit Natriumsulfid 897. — Mangantrichlorid und Chlorkupferss. 939.
- Neumann (S.), Polarisation d. Rohrzuckers 455.
- Nevinny (J.), Seltene Verfälschungen v. Genußmitteln 388.
- Nevole (M.), Best. der Alkalinität in Rohrzucker 456.
- Nickel (E.), Graphochem. Rechnen 8.
- Niederstadt, Weinbeurteilung 170.
- Niehls (W.), Ein verbessertes Quecksilberthermometer 306. — Skala der Schmelzbarkeit des Glases 390.
- Niemann (F.), Verfälschungen der Nahrungs- und Genußmittel 713. — Siehe: Günther (C.).
- Niementowski (St.), Chinolinderiv. 95.
- Nietzki (R.), Darst. beizenfärbender Thioninfarbstoffe 934*.
- Nietzki (R.) u. Schneider (J.), Derivate d. Pseudocumols 88.
- Nihoul (E.), Best. reduzierender Zucker durch alkalische Kupferlsgg. 179. — S.: de Koninck (L. L.).
- Nilson (A.), siehe: Wahl (R.).
- Nishimura (T.), Cellulosegehalt tuberkulöser Organe 703.
- Nisius (J.), Spez. Gew. u. Dichte 647.
- Noad (J. H.), siehe: de Ferranti.
- Nobbe (F.), Hiltner (L.) und Schmid (E.), Knöllchenbakterien d. Leguminosen 705. — Vermögen auch Nichtleguminosen freien Stickstoff aufzunehmen? 707.
- Nobel, siehe: Aktiengesellschaft Dynamit Nobel.
- v. Noorden und Dapper (C.), Stoffwechsel fettleibiger Menschen 333.
- Nothnagel (G.), Cholin 814.
- Novy (F. G.), Plattenkultur anaërober Bakterien 878.
- Noyes (W. A.) und Ballard (H. H.), Nitrite einiger Amine 87.
- Noyes (W. A.) u. Blinks (W. N.), Best. von Benzol in Leuchtgas 897.
- Noyes (W. A.), Blinks (W. M.) und Mory (A. V. H.), Ölgas 908.
- Noyes (W. A.) und Frohmann (E. D.), Malisanalytische Best. vom Phosphor im Stahl 535.
- Oechsner de Coninck, Isomere Nitrobenzoes. 36. — Nitrobenzoes. 86. — Best. des Harnstoffs 818.
- Oehler (K.), Darst. von α -Naphtolsulfosäuren 399. — Darst. der $\alpha_1\beta_1$ - u. $\alpha_2\beta_1$ -Chlornaphtalinsulfos. 887*.
- Oehlert (G. J.), s.: Bistrzycki (A.).
- Oesterle (O.), Guttapercha 490.
- Oettel (F.), Elektrolyt. Best. des Kupfers in ammoniakal. Lsg. 177.
- Oettinger (B.), Kondensation von Hydrazin mit Methylacetylaceton 431. — S.: Knorr (L.).
- Offermann (H.), Geschichte des Anthracens 377.
- Ogloblin (W. N.), Bleichen auf Baumwolle fixierter Pigmente 540.
- Ohlsen, Schlempemilch 486.
- Okumura (J.), Holzgunmi in verschied. Holzarten 1048.
- Oliveri (V.), Zusammens. sicilian. Trauben und Weine 499. — S.: Paternò (E.).
- Omeis (Th.), Differenzen bei d. Extraktbest. im Weine 1021.
- Omholt (J.), siehe: Hurter (F.).
- Onimus (E.), Ein dialytischer Versuch mit Hefezellen 698.

- Oppermann (G.), Sterilisierung d. Trinkwassers 622.
- Orlow (H.), Pharmakoechemie von Chelidonium majus 1054.
- Osann (A.), Krystall. Unters. chilenischer Mineralien 1056.
- Osborne (Th. B.), Proteinkörper der Bohne 875. 1049.
- Osborne (Th. B.) u. Voorhees (C. G.), Proteide des Baumwollsamens 993. — Proteide des Weizensamens 524.
- Osmond (F.), Struktur des Stahls 538.
- Otto (R.), Stereoisomere α -Methyl- β -chlorcrotonsäuren 26. — Bildung von Brenztraubensäure 28. — Löslichkeit d. Phenylhydrazins 684.
- Paal (C.), Peptonsalze des Eieralbumins 329.
- Paal (C.) und Commerell (O.), Thio-cumazon 373. — Synthesen von Cumothiazoderivv. 781.
- Paal (C.) und Kretschmer (F.), Amidosulfosäure 36.
- Paal (C.) und Senninger (H.), Einw. von Ammoniak und primären Aminen auf o-Oxybenzylalkohol 371.
- Paal (C.) und Vanzolzem (L.), Konst. der Phendihydroaci- u. Thiomiazine 781.
- Packard (R. L.), Variscit aus Utah 62.
- Palladin (W.), Pflanzliche Eiweißstoffe 291.
- Palmer (A. W.), Dimethylarsin 80.
- Panaotović (V.), Reinigung d. Salpeters 904.
- Pane (N.), Streptococcus pyogenes 704.
- Paniloff (J.), 10-Hydrate vor Brom- u. Jodmagnesium 610.
- Pareau (A. H.) und Hofman (J. J.), Ptomaine 257.
- Park (J. M.), siehe: Hay (H. B.).
- Parker (Ch. E.), Sicherheitsvorrichtung für Reiter 1025.
- Partheil (A.), Identität von Cytisin und Ulexin 993.
- Pascheles (W.), Umwandlung d. Cyanverbb. im Tierkörper 797.
- Pasquali (A.), Erforschung d. Hydroxylamins 957.
- Pasqualis (G.), Glycerinphosphors. 622. 709.
- Pataky (H. und W.), Darst. von Eisenoxydfarben 934*. 980*.
- Paternò (E.) und Montemartini (C.), p-Xylol als Lösungsmittel bei kryoskopischen Unters. 915. — Maximum der Temperaturerniedrigung beim Erstarren von Gemischen 915.
- Paternò (E.) u. Oliveri (V.), Polymeres Epichlorhydrin 27.
- Petterson, siehe: Hutchinson.
- Patuel (G.), Best. des landwirtschaftl. Werts natürl. Phosphate 491.
- Paul (B. H.) u. Cowley (A. J.), Chemie der Ipecacuanha 624.
- Paul (Th.), Fraktionierte Fällung 13.
- Pauly (H.), siehe: Anschütz (R.).
- Pautz (W.), Chemismus des Glaskörpers und der humor aqueus 295.
- Pawlewski (B.), Reduktion d. p-Dinitrodiazamidobenzols 237.
- Pearmain (T. H.), siehe: Chattaway (Wm.).
- Pears jun. (A.), In England produzierte Jute-faser 261.
- v. Pechmann (H.), Gemischte Formasylverbb. 282. — Spaltung isomerer Amidine 284. — Diazomethan 418.
- v. Pechmann (H.) und Runge (P.), Spaltungsprodukte der Formasylverbb. 284.
- v. Pechmann (H.) und Seeberger (L.), Einw. von Phosphor-pentachlorid auf Benzoylphenylhydrazin 683.
- v. Pechmann (H.) und Vanino (L.), Darst. von Acylsuperoxyden 152.
- Pélabon (H.), Einfl. des Druckes auf die Verb. von Wasserstoff und Selen 267.
- Pelikan (A.), Göthit, Limonit u. roter Glaskopf 443.
- Pellizzari (G.), Guanazol 207. 325. 435. — Neue Synthese des Triazols 780.
- Pellizzari (G.) und Cuneo (G.), Amidoguanidin 83. — Urazol und Triazol 16. 341.
- Pellizzi (G. B.) u. Tirelli (V.), Pellagra 871.
- Penfield (S. L.), Krystallformen d. Willemits 63. — Mineralogische Notizen 528. — Best. d. Wassergehaltes 531. — Argyrodit und ein neues Schwefelmineral 566. — Krystallformen d. Herderits 806. — Siehe: Wells (H. L.).
- Penfield (S. L.) und Howe (W. T. H.), Chondrodit, Humit und Klinohumit 63.
- Penfield (S. L.) und Kreider (D. A.), Mineralogische Notizen 529.
- Penfield (S. L.) und Minor jun. (J. C.), Chem. Zus. des Topases 808.
- Peratoner (A.), Epiäthylin 549.
- Peratoner (A.) und Leone (R.), Synthese der Comensäure und die Chlorpyromeconsäure 555.
- Périer (G.), Metallorgan. Verbb. 320.
- Périgne, Lésault & Co., Darst. v. Vanillin 504*. — Darst. von Methylbenzylvanillin 504*.
- Perkin (A. G.) und Cope (F.), Deriv. d. Anthrachinons 784.
- Perkin (A. G.) und Hummel (J. J.), Farbstoffe und andere im Mangkoudu enthaltene Stoffe 847.
- Perkin (W. H.), Magnetische Drehung v. Verbb., in welchen die Acetylgruppe angenommen wird 506. — Einw. des Lichtes auf ungefarbte Stoffe 906.

- Perkin jun. (W. H.), Tetramethylendicarbon. u. Pentamethylendicarbon. 82.
 — Siehe: Haworth (E.).
- Pernossi (L.), siehe: Fermi (C.).
- Perret (J.), Einw. d. Sande u. Wässer d. Sahara auf d. Cemente u. hydraulischen Kalke 1019.
- Perrier (G.), Metallorgan. Verbb. d. Bornes u. Camphers mit Chloraluminium 475.
- Pestana (C.) u. Bettencourt (A.), Lissaboner Epidemie v. 1894 872.
- Petermann (A.), Düngungsversuche mit Kalisalzen 803.
- Peters (R.), Lab u. labähnliche Fermente 1045. — Siehe: Lübbert (A.).
- Peters u. Rost, Zwei neue Labor.-App. 1029.
- Petit (A.) u. Fèvre (A.), β -Resalgin (β -resorcylsaures Phenylidimethylpyrazolon 489).
- Petit (A.) u. Polonowsky (M.), Prüfung d. glycerinphosphorsäuren Salze 568.
- Petit (A.) u. Terrat (P.), Chlor im Harn 246.
- Petit (P.), Oxydation d. Bierwürze 131. 539.
- Petruschky (J.), Blutunters. bei lebenden Kranken 51.
- Pfeiffer (R.), Choleraimmunität 338.
- Pfuhl, *Vibrio Metschnikovi* 242. — *Saprol* 333.
- Phelps (J. K.), siehe: Gooch (F. A.).
- Philips (A.), Anthrapyridinchinon 437.
- Phillips (A. H.), Analyse d. Pele-Haares des Kilauea 568.
- Phillips (F. C.), Chem. Eigenschaften v. Gasen 5. 225. — Silber bei Reduktion d. Sulfides 837.
- Phisalix (C.), Der rote Farbstoff von *Pyrrhocoris apterus* (L.) 155.
- Pichard (P.), Assimilierbarkeit d. Kalis 705.
- Pick (F.), Beziehungen der Leber zum Kohlehydratstoffwechsel 55.
- Pickering (S. U.), Chlorcalciumlagg. 141.
- Pictet (R.), Phosphoreszenz 769. — Erstarrung d. Schwefels. 961. — Erstarrungspunkt versch. Gemischen v. Alkohol u. Wasser 1090.
- Picton (H.), siehe: Lindner (S. E.).
- Piepenbrink (P.), siehe: Jacobson (P.).
- Pigeon (L.), Haloidsalze d. Platins 410.
- Pinette (J.), Medizinalsüßweine 490.
- Pinner (A.), Nikotin 989.
- Pirsson (L. V.), Krystallformen d. Enargits 62. — Phonolithische Gesteine aus d. Black Hills 810.
- Pirsson (L. V.) u. Wells (H. L.), Leadhillit 768.
- Pissarjewsky (L.), siehe: Melikoff (P.).
- Pitt (S.), Darst. v. antiseptischen Mitteln 303*.
- Piutti (A.), Molekulare Asymmetrie 577.
- Pizzi (A.), Milch verschiedener Tiere 848.
- Plöchl (J.), siehe: v. Miller (W.).
- Plugge (P. C.), Identität v. Sophorin u. Cytisin 920.
- Poda (E.), siehe: Zulkowski (K.).
- Poechl (A. W.), Einfluss der Salze auf die Produkte des Einsalzens 1053.
- Pohl (J.), Giftige Bestandteile d. *Önanthe crocata* u. d. *Cicuta virosa* 793.
- Pokorný, Entwicklung v. Resorcingrün auf Geweben 133.
- Pokorný (J.), Fabrikation v. o-Nitranilin 556.
- Polak (J.), Gautierpapier 490.
- Poleck (Th.), Jalapin 328.
- Pollacci (C.), Oxydierende Wirkung der Luft auf Schwefel 74.
- Pollacci (E.), Nachw. d. Jods 448.
- Pollak (F.), Synthetische Bildg. v. Mesoweiens u. Traubens. 787.
- Polonowsky (M.), siehe: Petit (A.).
- Pomeranz (C.), Synthese d. Isochinolins 289.
- Ponzio (G.), siehe: Fileti (M.).
- Pope (W. J.), siehe: Kipping (F. S.).
- Porschnew (G.), siehe: Lunge (G.).
- Posner (Th.), siehe: Gabriel (S.).
- Posth (W.), siehe: Anschütz (R.).
- Potilizin (A. L.), Löslichkeit v. wasserfreiem Gips 515. — Erhärten v. Gips 609.
- Prager (A.), Best. reduzierender Zucker 630.
- Pratt (J. H.), Best. von Eisenoxydal in Silikaten 535. — Cerussit, Kieselzink u. Zirkon 767.
- Prelinger (O.), Stickstoffverb. d. Mangans 543.
- Prior (E.), Best. d. Säuregehaltes im Malz 393. — Die Bedeutung des Rohrzuckergehaltes der Malze u. Würzen 393.
- Pritzkow, Bleivergiftungen 337.
- Přiwosník (E.), Rückgewinnung v. Silber 346.
- Procter (H. R.), Best. v. Gerbmaterien 178. — Best. v. Gerbstoffen 178.
- Proskauer (B.) u. Beck (M.), Ernährungsphysiologie d. *Tuberkelbacillus* 995.
- v. Proskowetz jun. (E.), Düngungsvers. zu Futterrüben 173.
- Prove, Stickstoffnahrung d. Erbsen 155. — Stickstoffgehalt d. Böden 492.
- Prozorowski, Wirkung von Kaffee auf pathogene Mikroorganismen 102.
- Pschorr (R.), siehe: Knorr (L.).
- Pugliese (A.), Elimination des Phenols bei hungernden Tieren 483.
- Pum (G.), Verh. des Hydrojodcinchonins zu W. 764.
- Purgotti (A.), 2,4-Dinitrophenylhydrazin 433.
- Quargnali (G.) und Albertoni (P.), Chronische Bleivergiftung durch Puder 338.

- Quincke (G.), Freiwillige Bildg. v. hohlen Blasen 996.
 Quinquand, Best.d. Harnstoffs im Blute 602.
 Quirini, Reagens auf Zucker im Harn 453.
- Rabow (S.), Antispasmin 489. — *Gymnema sylvestre* 926.
 Radenhausen (R.), Verbb. von Zuckerarten mit primären Hydrazinen 776.
 Raikow (P. N.), Vorrichtung zum automatischen Anzünden u. Auslöschen der Gasflammen 721. — Nachw. von Chlor bei Ggw. v. Jod 1018. — Trennung d. Kupfers v. Kadmium, Zink u. Nickel 1019.
 Rammelsberg (C.), Chem. Natur des Stauroliths 927.
 Ramsay (W.), Kritischer Zustand 407. — Durchgang von Wasserstoff durch eine Palladiumwand 510. — Komplexität u. Dissociation v. Flüssigkeitsmolekülen 832. — Nichtexistenz gasförmigen Salpetersäureanhydrids 637. — Siehe: Rayleigh (Lord).
 Ramsay (W.) u. Aston (E.), Molekulare Oberflächenenergie 831. — Oberflächenenergie d. Ester 832.
 Rassow (B.), Die stereoisomeren p-Phenylhexahydrobenzoesä. 1035.
 Rateanu (A. Sc.), siehe: Graebe (C.).
 v. Raumer (E.), Analyse eines alten Weines 498. — Zus. d. Honigtaues 739.
 Ravizza (F.), Einw. einiger Antiseptica auf d. alkoholische Gärung 293.
 Rayleigh (Lord) u. Ramsay (W.), Ein vielleicht in d. Atmosphäre enthaltenes neues gasförmiges Element 545.
 Read (A. A.), siehe: Arnold (J. O.).
 Read Holliday, siehe: Holliday (R.).
 Readman (J. B.), Einfl. d. Mineralbestandteile d. W. auf d. Charakter d. Bieres 130.
 v. Recklinghausen (M.), Methoden u. App. zur Verfolgung v. Gasreaktionen 579.
 Recoura (A.), Molekulare Umlagerungen einiger Chromverbb. 19.
 Rée (A.), siehe: Claus (W. H.).
 Regensburger (J.), Beurteilung v. Bier 182.
 Rehländer (P.), Oxazoline u. Thiazoline d. Anissäurereihe 686.
 Reichert (E. T.), siehe: Gibbs (W.).
 Reimer, siehe: Haarmann.
 Reinhard (K.), siehe: Claus (A.).
 Reinitzer (B.), Malsanalyse 713. 813.
 Reinke (J.), Abhängigkeit d. Ergrünens v. d. Wellenlänge d. Lichtes 481.
 Reissert (A.), Hydrierte Naphtinoline 694.
 Renard (A.), Fichtenholzteer 361. 984.
 Réole, siehe: La Réole.
 Retgers (J. W.), Das gelbe Arsen 17. — Thalliumsilbernitrat als schwere Schmelze zu Mineraltrennungen 442. — Darstellungsweise d. Phosphorwasserstoffes 772. — Isomorphismus 1008.
 Reverdin (F.), Neue Farbstoffe 790.
 Reyhler (A.), Ylang-Ylangöl 155.
 Rice (C.), Lyximeter 913.
 Richards (J. W.), Technische Wertbest. v. Blei-Zinn- u. Blei-Antimonlegierungen 539.
 Richardson (A.), Einw. des Lichtes auf Oxals. 79.
 Riche (A.) u. Halphen (G.), Petroleum 822.
 Richet (Ch.), Bildung d. Harnstoffs durch d. Leber 796.
 Rideal (A. W.), Jodwert d. Sonnenlichtes 577.
 Rideal (S.), Jodwert d. Sonnenlichtes 577. — Papainverdauung 617.
 Riedel (J. D.), Darst. v. p-Phenetolcarbamid 885*. — Darst. v. β -Phenetidylcrotonsäureäthylester 886*.
 Ries (H.), Künstl. Krystalle v. Zinkoxyd 866.
 Riet, siehe: Van der Riet.
 Rigaud (J. B. F.), Darst. v. leichtlöslichen Doppelsalzen d. Chinins 184*.
 Rimbauch (E.), Saccharimetergrade 770.
 Rinne (F.), Vergleich von Metallen mit ihren Oxyden, Sulfiden, Hydroxyden u. Halogenverb., bezw. d. Krystallform 1005. — Krystalltypen 1011.
 Rinzaud, Künstl. gefärbte Weine 129.
 Roberts (Ch. F.), Die blaue Jodstärke 147. — Einw. v. Reduktionsmitteln auf Jod 511. — Titerstellung von Kaliumpermanganat 854.
 Roberts-Austen, Existenz d. flüchtigen Verb. PbS_2O_4 410.
 Robinson (F. C.), App. für konstantes Niveau 306.
 Robinson (H. L.), Ggw. v. Vanadium in technischen Ätznatron 940.
 Robinson (N.), Fehlerquellen in d. Kalibest. 299.
 Rochard (J.), Verschiedene Fälschungen 852.
 Rodger, siehe: Thorpe (T. E.).
 Roelofsen (J. A.), Löslichkeit v. Weinstein in Alkohol 232. — Jodabsorption einiger seltener fetter Öle 255.
 Röse (E.), siehe: Jannasch (P.).
 Roesler, Wein 499.
 Rösler (O.), Volumetr. Eiweißbest. im Harn 456.
 Rohde, siehe: v. Miller (W.).
 Rohrer (R.), siehe: Seubert (K.).
 Rolfe (J. F.), siehe: Chapman A. C.
 Ronde, Kalium jodatum 192.
 Roos (A.), siehe: Krafft (F.).
 Roos (J.), Kondensation v. α -alkylsubstituierten Phenylhydrazinen mit o- C_6H_4 benzylchlorid 886*.
 Rose, Existenz d. flüchtigen Verb. PbS_2O_4 411.
 Rosengarten (G. D.), Kondensation v. Hydrazin mit Acetylacetessigester 4

- Rosenheim (A.), Schwefligmolybdänsäure Salze 650.
- Rosenstielh (A.), Gefärbte u. ungefärbte Deriv. d. Di- oder Triphenylmethans 89.
- Ross (B. B.), Best. d. Phosphors. 111.
- Ross (J.), Darst. v. Kondensationsprodd. aus as-alkylsubstituierten Phenylhydrazinen u. Salicylaldehyd 183*.
- Rossiter (E. C.), siehe: Crowther (H. W.).
- Rossolimo (A. J.), Kondensation von Caprylen 611.
- Rost, siehe: Peters.
- v. Rothenburg (R.), (n)-Phenylpyrazolon 51. — Pyrazolon u. Isopyrazolon 558. — Phenylisoxazoloniimid 556.
- Rothmund (V.), Potenzialdifferenzen zwischen Metallen u. Elektrolyten 827.
- Rotten (M. M.), Kondensation d. Schwefels 224*.
- Rous (H.) u. West (G. N.), Gewebe wasser-dicht u. feuerfest zu machen 638*.
- Rousseau (G.) u. Allaire (H.), Bromierte Boracite 267. — Chlorierte Boracite 929.
- Roux (E.), Serum 1001.
- Roux (E.) u. Martin (L.), Diphtherie 892.
- Rowland (H. A.), Trennung d. seltenen Erden 516.
- Roy, siehe: Le Roy.
- de la Royère (W.), Vegetabilische und animalische Öle 116.
- Rubner (M.), Stoffverbrauch und Wärmebildung 331. — Sonnenstrahlung 331.
- Rubner (M.) u. Cramer (E.), Einfl. der Sonnenstrahlung auf Stoffzers., Wärmebildung und Wasserdampfabgabe bei Tieren 331.
- Rubricius (H.), Siliciumgehalt im Roh-eisen 890.
- Rüdorff (F.), Quantitative Analyse durch Elektrolyse 342.
- Rüdt (H.), siehe: Gattermann (L.).
- Rügheimer (L.), Synthese von Pyridin-derivaten 379.
- Ruhemann (F.), Therapeutische Verwert-barkeit d. Jods. u. d. jods. Natrons 332.
- Ruhemann (S.), Pyridinreihe 42. — Iso-pyrazolene 234.
- Ruhemann (S.) u. Morrell (R. S.), Amino-äthylendicarbonsäureester 979.
- Runge (P.), siehe: v. Pechmann (H.).
- Rupe (H.), siehe: Manasse (O.).
- Ruppin (E.), Volumänderungen bei der Neutralisation starker Säuren u. Basen 579.
- Russell (W. J.), Einw. des Lichtes auf gefärbte Stoffe 906.
- Sabatier (P.), Kupferbromid 78. — Wasser-haltige Metallchloride 192.
- Sachsse (R.) und Becker (A.), Auf-schließung v. Silikaten 667. — Wrkg. d. Kalkes auf d. Flockung verschiedener Böden 802.
- de Saint-Martin (L.), Vork. v. Wasser-stoff u. v. Methan in dem rückständigen Stickstoff d. Blutes 330.
- Salkowski (L.), Best. d. Harnsäure im Harn 456. — Bildung d. Schwefels. im Organismus 528.
- Salzer (Th.), Acidum phosphoricum 167. — Phosphorsäure 228. — Prüfung des Zinkum sulfuricum 535. — Natriumpyro-phosphate 726.
- Samojloff (A.), Fermentative Kraft von Fll., welche Pepsin enthalten 156.
- Sandoz (E.), siehe: Ashworth (A.).
- Sanfelice (F.), Die im vorkommenden pathogenen Anaeroben 700.
- Sansone (A.), Zusammens. d. Meste 392.
- Sapper (C.), Räumliche Anordnung der mexikanischen Vulkane 881.
- Sargent (G. W.) siehe: Smith (E. F.).
- Sartori (G.), Verhinderung d. Ergrünens d. lombardischen Käses 163.
- Satier (P.), Kupferbromid 360.
- Sawyer (H. E.), siehe: Hill (H. B.).
- Saytzeff (A.), Konst. d. Öls., Erukas. u. der mit ihnen isomeren Säuren 272.
- Saytzeff (M. C.) u. (A.), Einw. v. Natrium-disulfit u. schwefeliger Säure auf Öl- u. Erukas. 271.
- Saytzeff (N.), Umwandlung d. Brassidins. in Isoeruka- u. Erukas. 271.
- Schaak (F.), Quantitative Best. d. Anti-pyrins 1022.
- Schaal (E.), Darst. v. Harzsäureestern 884*.
- Schaefer (W.), Darst. v. Lackmustinktur 1061*.
- Schär (E.), Alkaloidähnliche Reaktionen d. Acetanilids 347. — Nachw. v. Blut mittels Guajak tinktur 348. — Verh. d. Chloralhydrates zu Alkohol 584. — Zer-setzbarkeit d. Jodoforms 924. — Unter-schwellige (hydroschwellige) Säure 937.
- Schaffer (F.), Eudiometrische Methode zur Unters. von Milch, W. u. Lab für Käsezwecke 228. — Fälschungen in d. Schweiz 712. — Siehe: Hess (E.).
- Schaffer (F.) und Bertschinger (A.), Schweflige Säure im Weine 958.
- Schall (C.), Dampfdichtebest. 401. — Exi-stenz stereomerer Carbodiphenyl- und Ditolylimide 684. — Raumisomerie der Carbodiphenyl- u. -ditolylimide 1031.
- Scharizer (R.), Thalliumtartrate 1034.
- Schattenfroh (A.), Kürbisöl 518.
- Schaumann (K.), Einfl. d. Chlorkaliums, Chlornatriums u. Chlorrubidiums auf d. Stickstoffausscheidung beim Menschen 157. — Einfl. d. Sulfonals und Trionalis auf d. Stoffwechsel 710.
- Scheibler (C.), Araban 360.
- Shenk (F.), Zuckergehalt d. Blutes nach Blutenziehung 561.
- Shenck (R.), Pulvinaminss. und Pulvin-säureester 947.

- Scherpe (R.), Zus. einiger Kunststüßweine 1058.
- Scheuch (F. C.), siehe: Stone (W. E.).
- Schierbeck (N. P.), Einw. der Kohlens. auf die diastatischen Fermente d. Tierkörpers 248. — Auftreten von Kohlens. im Magen 561.
- Schiff (H.), Triacetylalluss. 519. — Phosphorpentachlorid u. Wolframtrioxyd 549. — Indirekte Analyse 555.
- Schimmel, Lavendelöl 440.
- Schimmel & Co., Best. einiger Bestandteile d. ätherischen Öle 899. — Darst. v. Geraniol aus Citronellöl 910*.
- Schjernerling (H.), Trennung der in Bierwürze enthaltenen amorphen stickstoffhaltigen organ. Verbb. 179.
- Schlamp (A.), Dissociationstheorie d. Legg. 189.
- Schleicher (C.) u. Schüll, Extraktionshülsen 641.
- Schlösing fils (Th.), Darst. v. nikotinreichen Prodd. 170.
- Schmelck (L.), Marktmilch in Christiania 485.
- Schmid (E.), siehe: Nobbe (F.).
- Schmidt (E.), Scopolamin 952.
- Schmidt (F. W.), Quantitative Best. des Nickels mittels ammoniakalischem Quecksilbercyanid 300. — Ein weißes, in Ammoncarbonat l. Zinnsulfid 939.
- Schmidt (G. C.), Adsorption 830.
- Schmidt (H.), 1,5-Diketone 660. — Siehe: Fischer (O.).
- v. Schmidt (M.), Raffinieren v. Fetten u. Ölen 934*.
- Schmidt (M.), siehe: Zincke (Th.).
- Schmitt (G.), siehe: Witt (O. N.).
- Schmitz (K.), Eiweißfäulnis im Darne 248. — Beziehung d. Salzs. des Magensaftes zur Darmfäulnis 249.
- Schmitz-Dumont (W.), Futterwert einiger Waldpflanzen 804. — Nährstoffbedarf der jungen ein- und zweijährigen Kiefern 875. — Siehe: v. Schröder (J.).
- Schneegans (A.) und Gerock (J. E.), Gaultherin 951.
- Schneider (E. A.), Einw. des Phosphortrichlorids auf Magnesiumnitrid 961. — Kolloidales Silber 966.
- Schneider (J.), siehe: Nietzki (R.).
- Schneider (L.), Chemische Untersuchung des Stahles 112.
- Schneider (R.), Stickstoffbilanz bei Kranken, die an Herzklappenfehlern leiden 999.
- Schnell, Hefereinzucht 498.
- Schneller (A.) u. Wisse (W. J.), Gewinnung von Ruß aus Kohlenstoffverbb. 399.
- Schochor-Tscherny (M.), siehe: Lunge (G.).
- Schöne (E.), Atmosphärisches Wasserstoffhyperoxyd 17. — Das atmosphärische Ozon 545.
- Schönvogel, Nachw. v. Pflanzenölen 716.
- Schöpf (M.), Kondensation mit Formaldehyd 737. — Symmetrisches Diamidokridon 756. — Dihydrophenonaphthakridin u. Phenonaphthakridin 985.
- Schöpp, siehe: Schols (L.).
- Scholl (R.), Formylchloridoxim 940.
- Schols (L.) u. Schöpp, Fälschungen in Holland 1005.
- Schottländer (P.), Kolloidales Gold 409. — Triammoniumorthophosphat 1019.
- Schoumow-Simanowsky (E. O.), Magensaft u. Pepsin bei d. Hunden 58.
- Schrader (F.), siehe: Curtius (Th.).
- Schrader (H.), siehe: Wallach (O.).
- v. Schröder (J.), Wassergehalt der gebräuchlichsten Gerbmateriale 222. — Wassergehalt d. luftgetrockneten loggaren Leders 607.
- von Schröder (J.), Bartel (A.) und Schmitz-Dumont (W.), Zuckerbest. d. Leders 718. 819.
- Schüll, siehe: Schleicher (C.).
- Schütz (E.), Vorkommen von Fleischmilchsäure 336.
- Schultz (K.), siehe: Töhl (A.).
- Schultze (M.), Wirkg. v. Velloin 60.
- Schultze (P.), Darst. v. Salicylmetaphosphorsäure 503*.
- Schulz (H.), Best. d. gesamten Schwefelgehaltes im Harne 217.
- Schulz (M.) und Tollens (B.), Verbb. des Formaldehyds mit mehrwertigen Alkoholen 307.
- v. Schulz (W.), Prüfung d. Roskastanienextraktes auf Saponin 629.
- Schulze (E.), Analyse d. Pflanzensamen. 115. — Best. des Lecithingehaltes der Pflanzensamen 1021.
- Schulze (G.), siehe: Michaelis (A.).
- Schumacher (W.), siehe: Fritsch (P.).
- Schuncke (E.) und Marchlewski (L.), Anthrachinonoxim 695. — Karminsäure 1043.
- Schuncke (J.), Löslichkeit d. Äthylorydes in W. u. wss. Salzs. 197.
- Schwarz, siehe: Valentiner.
- Schweissinger (O.), Aromatin 131. — Verh. v. Jodoform zu Kalomel 562.
- Schweitzer (H.) und Lungwitz (E.), Kalibest. 667.
- Schweizerische analytische Chemiker, Schweflige Säure im Wein 953.
- Schwickerath (K.), Wertbestimmung v. Drogen 302.
- Schwiening (H.), Einfluss einiger Eiweißkörper auf Glykogenlegg. 1046.
- Scott (A.), Zentrifugalmethoden d. Milchanalyse 537.
- Seeberger (L.), siehe: v. Pechmann (E.).

- Seegen (J.), Zuckerverbrauch im arbeitenden Muskel 795.
- Seifert (W.), Die in einigen Früchten neben d. Wachsubstanz vorkommenden Körper 704.
- Seiler (Fr.) u. Heuss (R.), Butteruntersuchung 459.
- Sell (W. J.) und Easterfield (T. H.), Citrazinsäure 783.
- Semmler (F. W.), Linaloolen, $C_{10}H_{18}$ 765.
- Senderens (J. B.), Eigentümlicher Fall v. Metallfällung 22.
- Senfter (L.) und Tafel (J.), γ -Phenylpropylamin 746. — γ -Amidovalerians. u. Methylpyrrolidon 747.
- Senninger (H.), siehe: Paal (C.).
- Serono (C.) Antimonigsäurehydrat 938.
- Seubert (K.), Einw. v. Eisenchlorid auf Kaliumjodid 360. — Siehe: Meyer (L.).
- Seubert (K.) u. Rohrer (R.), Einw. von Ferrisulfat auf Jodkalium u. Jodwasserstoff 648.
- Seyd, Lötwasser 905.
- Seyda u. Woy, Prüfung von Butter auf Margarinezusatz 256.
- Seyewetz, siehe: Lumière (Gebr.).
- Seyler (C. A.), Best. v. Carbonaten und Ätzalkalien in Gemischen 958.
- Shimer (P. W.), Best. von SiO_2 in Hochofenschlacken 345.
- Shinn (O. L.), siehe: Smith (E. F.).
- Sickenberger (E.), Nitrathaltige Thone Oberegyptens 491.
- Sidersky (D.), Titrierapparat für Saftuntersuchung 531. 713.
- Sieck (W.), Die schizolysigenen Sekretbehälter, vornehmlich tropischer Heilpflanzen 330.
- Siedler (P.), Künstl. Himbeersaft 489.
- Siegfried (M.), Fleischa. 998.
- Silber (P.), siehe: Ciamician (G.).
- Silbermann (H.), Spez. Gew. der Seide 135.
- Simon, Rotationsvermögen d. Pyruvin- u. Milchsäureamyläthers 404.
- Simon (L.), Einw. primärer arom. Basen auf dissymmetrische Ketonverbb. 205.
- Sims (W. E.), siehe: Holt (W.).
- Sinclair (W.), siehe: Bishop (A. W.).
- Sisley (P.), Acetyl-gallussäure 152.
- Sisley (R.), Triacetyl-gallussäure 975.
- Sjollema (B.), Kondensation von Hydrazin mit Benzoylacetone 482.
- Shimer (P. W.), Best. v. Kieselsäure in Hochofenschlacke 345.
- Skraup (Z. H.), Konst. d. Verbb. v. Chinalkaloiden mit Äthyljodid 763.
- Slyke, siehe: Van Slyke.
- Smirnow (G. A.), Behandlung d. Diphtherie 892.
- Smith (A. J.), Reinigung d. Oberfläche v. Metallen 502*.
- Smith (C.), Natürliche Oxycellulosen 83. — Best. v. Furfurol 178.
- Smith (E. A.), Abtreiben von Wismut-silberlegierungen 538. — Ein fossiles Harz 571.
- Smith (E. F.), siehe: Fleck (H.).
- Smith (E. F.) u. Burr (H. C.), Darst. v. Molybdänhexachlorid 774.
- Smith (E. F.) u. Heyl (P.), Anw. von Quecksilberoxyd bei d. Analyse 596.
- Smith (E. F.) u. Hibbs (J. G.), Einw. v. Salzsäuregas auf vanadins. Natron 549.
- Smith (E. F.) u. Maas (Ph.), Versuche mit den Oxyden v. Columbium u. Tantal 588.
- Smith (E. F.) u. Sargent (G. W.), Einw. v. Phosphorpentachlorid auf Molybdän-säure 231.
- Smith (E. F.) und Shinn (O. L.), Einw. v. Molybdändioxyd auf Silbersalze 549.
- Smith (E. F.) u. Spencer (H. E.), Elektrolytische Trennungen 297.
- Smith (E. F.) u. Wallace (D. L.), Doppelbromüre v. Palladium 230.
- Smith (R. G.), Abnorme Milch 385.
- Smith (W. J.), Schwefelsäurebildung im Organismus 484.
- Smith (W. R.), Additionsprodd. aromatischer Isocyanide 38.
- Smithells (A.) und Dent (F.), Cyanflamme 76.
- Smyth jun. (C. H.), Gabbrogesteine 569.
- Société anonyme des Matières colorantes et produits chimiques de St. Denis, Darst. eines grünblauen basischen Farbstoffes 824*. — Darst. v. Anthracendisulfosäure 888*.
- Société anonyme des parfums naturels de Cannes, Reinigung d. Rückstände fetter Stoffe 883*.
- Sörensen (S. P. L.), Kritische Präparatenstudien 547.
- Soldaini (A.), Verbb. der Alkaloide von *Lupinus albus* 788.
- Sondermann (R.), siehe: Leo (H.).
- Sorel (E.), Rektifikation d. Alkohols 129.
- Soskin (S.), Fettbildung 528.
- Souheir (L.), Greenockit, Wurtzit, Smithsonit 1057. — Kupferkies 1058.
- Southerden (F.), siehe: Meldola (R.).
- Späth (E.), Unters. u. Unterscheidung v. Mehlsorten 117. — Verfälschung von Kakao 486. — Milch 486. — Schweinefett 497.
- Spencer (H. E.), siehe: Smith (E. F.).
- Spica (M.), Best. d. Kupfers 815.
- Spiegel (L.), Nachweis v. Chlor im Wollfett 340. — Magnesiumnitrit 726.
- Spiegler (E.), Physiologische Albuminurie 1001.
- Spinette, Best. d. Schmelz- u. Erstarrungspunktes v. Fetten 816.
- Spirgatis (H.), Scammoniumharz 992.
- Spiro, Entzündungserregende Eigenschaften d. Zimmtsäure 386.

- Spitzer (W.), Zuckerzerstörende Kraft d. Blutes 954.
- Spring (W.), Erwiderung gg. Lea über Prioritätsanspruch 577. — Eigenschaften bei festen Metallen 831.
- Stabil (C.), siehe: Burcker (E.).
- Staedel (W.), m-Nitrobenzylalkohol 675. — Abkömmlinge d. Diphenylmethans u. Benzophenons 688.
- Stahl (E.), Transpiration und Assimilation 615.
- Stanger (W. H.) u. Blount (B.), Prüfung hydraulischer Cemente 122.
- v. Starck, Urobilingehalt d. Hundeharns 57.
- Stauss (W.), Synthese der Pentamethencarbonsäure 29.
- Stein (O.), p-Diamidodiphenylmethansulfon 945.
- Steinau, Darst. von weißer Farbe aus Schwefelzink u. schwefels. Kalk 400*.
- Steiner (P.), Absorption d. Wasserstoffes in W. 75.
- Steinitz (J.), siehe: Claus (A.).
- Steinmetz (C.), Fäulniswidrige Eigenschaften d. Kohlens. 252.
- Stengel (A.), Krystallform d. Tetramethylbrasilins 291.
- Stern (A.), siehe: Krafft (F.).
- Stern (R.), Wirkg. d. menschlichen Blutserums auf die experimentelle Typhusinfektion 334.
- Stieglitz (J.), siehe: Lengfeld (F.).
- Stift (A.), Unters. d. Zucker- u. Konditorwaren 1023. — Siehe: Strohmer (F.).
- Stillman (Th. B.), Portlandcement 299.
- Stobbe (H.) u. Kloeppel (E.), Einw. v. Natriumäthylat auf Benzaldehyd 676.
- Stockmeier (H.), Merkwürdige Bildung d. grauen Modifikation des Zinns 409.
- Stoermer (R.) u. Burkert (O.), Piperidoacetal 392.
- Stohmann (F.), Konst. des Benzols 428. — Wärmewert d. Bestandteile d. Nahrungsmittel 838. — Kalorimetrische Unters. 916.
- Stoklassa (J.), Physiologischer Wert der bodenlöst. Phosphorsäure 616. — Stickstoffverluste im Stallmist 800.
- Stone (W. E.), Publikationen über Kohlehydrate 91. — Stärkebest. 1022.
- Stone (W. E.) u. Scheuch (F. C.), Best. v. Calciumoxyd im gebrannten Kalk 1019.
- Stracciati (E.), siehe: Bartoli (A.).
- Streitfeld (J. W.), siehe: Meldola (R.).
- Streintz (Fr.), Thermochemische Vorgänge im Sekundärelement 403. 1030.
- Strindberg (N.), Änderung d. Leitfähigkeit 8.
- Strohmer (F.), Analyse d. Chilesalpeter 449. — Verdampfung d. Zuckersäfte 497.
- Strohmer (F.), Briem (H.) u. Stift (A.), Nährstoffverbrauch u. Stoffbildung der Zuckerrübe 170.
- Stroud (W.), Einw. des Lichtes auf gefärbte Stoffe 906.
- Struve (G.), Benzhydrazid 845.
- Suchanek, *Gymnema sylvestre* 926.
- Sudborough (J. J.), siehe: Meyer (V.).
- Suida (W.), siehe: Mauthner (J.).
- Surawicz (S.), Wasserfreie und wasserhaltige Verbb. 15.
- Täuber (E.), Einseitige Diazotierung des Benzidins 753.
- Tafel (J.), Verh. des Natriumsuperoxyds gegen A. 725. — Siehe: Beckh (W.).
- Siehe: Kann (M.). — S.: Senfter (L.).
- Talanzeff (S.), Geschichte d. Bebens. 271.
- Tambach (R.), Thiohydantoinsäure und Diphenylthiohydantoinsäure 664.
- Tammann (G.), Korrespondierende Lsg. 14. — Einfluss d. Druckes auf d. Eigenschaften v. Lsg. 578.
- Tanatar (S.), Verh. d. Maleinsäure bei Erhitzen 26. — Theorie d. elektrischen Dissociation 827.
- Tanatar (S.), Choina (J.) u. Kozireff (D.), Depression einiger Körper in Alkoholwassergemischen 832.
- Tanret (C.), Reklamation in bezug auf d. Pseudopelletierin 46.
- Tanret, Picein 327. — Lävoglucosan 33.
- Tarugi (N.), Nitrocampher 437.
- Tassilly, Basische Calciumsalze 516.
- Tassinari (G.), Diacidanilide 208.
- Tatlock (R. R.), Heizkraft d. Rauchs. 341.
- Taverne (H. J.), Convolvulin 751.
- Taylor (T. H.), siehe: Cochrane (J. B.).
- Teclu (N.), Der kontinuierlich wirkende Gasentwickler 826.
- Teed (F. L.), Untersuchung v. Phosphorzinn 114.
- Teichmann (H.), siehe: Haesslermann (C.).
- Tenne (C. A.), Gesteine d. äthiologischen Vulkanreihe 67.
- Terni (C.), Neue Art v. *Actinomyces* 762.
- Terrat (P.), siehe: Petit (A.).
- Thaddeeff (K.), Optische Beobachtung am Topas 1058.
- Thal, Verdorbener Roggen u. Brot 1002.
- The Cassel Gold Extracting Company, siehe: Mac Arthur (J. S.).
- Thiele (E.), siehe: Krüss (G.).
- Thiele (J.), siehe: Lachmann (A.).
- Thiele (J.) und Lachmann (A.), Nitr. amid 418.
- Thierfelder (H.), siehe: Fischer (E.).
- Thiess (F.), Naphtarückstände 259.
- Thilo (J.), Chloroformfrage 563.
- Töhl (A.) und Schnitz (K.), Einw. v. Schwefels. auf Bromthiophene 973.
- Thörner (W.), Fette u. Fetts. 496.
- Thompson (J. E.), Schwefel im basischen Beessemerprozesse 538.

- Thompson (W. G.) u. Moore (J.), Darst. v. Tetrazolfarbstoffen 304*.
- Thomälen (H.), Quantitative Analyse durch Elektrolyse 448. 666.
- Thomas (H. B.), Fälschungen in England 481.
- Thomas (J. W.), Kohlebildg. 625.
- Thomas-Mamert (R.), Aminofumarderiv. 80.
- Thomason (W.), Analyse einer Probe alter Schlacke 258.
- Thoms (H.), Laktophenin 489. — Thioform 924. — Unters. der Konservetüchsen 1053.
- Thorne (L. T.), Oxyölgas 959.
- Thorpe (T. E.), Mineralwässer v. Cheltenham 447. 625. — Einw. d. Lichtes auf gefärbte Stoffe 906.
- Thorpe (T. E.) und Rodger (J. W.), Innere Reibung v. Fll. u. ihrer chem. Natur 191.
- Thorpe (T. E.) und Rodger (T. W.), Beziehung zwischen d. Löslichkeit eines Gases u. d. Zähigkeit d. Lösungsmittels 406. 578.
- Threlfall (G.), siehe: Thwaite (B. H.).
- Thurston (L. A.), Neueste Eruption des Kilauea 811.
- Thwaite (B. H.) und Threlfall (G.), Darst. v. gasförmig. Brennmaterial 687*.
- Thwing (Ch. B.), Dielektrizitätskonstante u. chem. Konst. d. Dielektrikums 189.
- Tichauer (H.), Stickstoffgehalt u. Ammoniakausbeute verschiedener Brennstoffe 260. — Trockene Dest. 396.
- Tiemann (F.), Umwandlung d. Eugenols in Isoeugenol 751.
- Tietze (H.), Hexahydrochinolin 213.
- Tirelli (V.), Mikroorganismen d. verdorbenen Maises 871. — Siehe: Pellizzi (G. B.).
- Tissot (G.), siehe: Michael (A.).
- Titherley (A. W.), Amide v. Natrium, Kalium u. Lithium 75.
- Tittinger (E.), Löslichkeit von Sulfurpraecipitatum in Schwefelkohlenstoff 267.
- Tobias (G.), Darst. v. β -Naphtylamin 399.
- Töhl (A.) u. Framm (F.), Sulfopiperidid u. d. durch Oxydation dess. entstehende Sulfo- δ -amidovaleriansäure 382.
- Toepler (M.), Volumveränderung beim Schmelzen für eine Anzahl von Elementen 646.
- Tollens (B.), Pentosen u. Pentosane 82. — S.: Mann (F.). — S.: Schulz (M.).
- Traube (H.), Chromitlagerstätte Tampedel 877. — Krystallographische Mitteilungen 1032. 1033.
- Traube (W.), Isonitramine 146.
- Trevor (J. E.), Leistungen u. Ziele der physikalischen Chemie 508.
- Trevor (J. E.) und Kortright (F. L.), Reaktionsgeschwindigkeit u. Siedepunkt 9.
- Trillat (A.) u. Cambier (R.), Einw. d. Trioxymethylens auf Alkohole 78.
- Trillat (A.), Formol 169. — Antiseptische Eigenschaften der Dämpfe des Formaldehyds 857.
- Trillich (H.), Manipulationen am gebrannten Kaffee 165. — Brennen von Kaffee 252. — Unters. d. Kaffeesurrogate 900. — Siehe: Medicus (L.).
- Tschermak (G.), Smirgel v. Naxos 1011.
- Tschirch (A.), Neue Arzneimittel 167. — Sekrete 830.
- Tsuji (C.), Mannan 1049.
- Tsukamoto (M.), siehe: Loew (O.).
- Tunnicliffe (F. W.), Koagulation des Blut- u. Eiereiweißes 708.
- Turié (F.), Weine v. Salzböden 606.
- Turner (H. W.), Die californischen Gold-erze 567.
- Tuttle (F. E.), siehe: Wallach (O.).
- Tutton (A. E.), Krystallographie d. normalen Sulfate v. Kalium, Rubidium u. Cäsium 228.
- Uffelmann (J.), Selbstreinigung d. Flüsse 710.
- Ulbricht, Wirkungswert der Knochenphosphors. 803. — Wrkg. der Kalkerde u. Magnesia in Mergeln u. gebrannten Kalken 803. — Nachw. d. Mutterkorns in Kleien 931.
- Ulfers (F.), siehe: Bistrzycki (A.).
- Ullik (F.), Araban 31.
- Urban (L. C.) u. Kremers (E.), Ketone aus Pinenderivv. 239. — Mentholgruppe 239.
- Ury (J.), Bacterium coli commune in morphologischer und kultureller Beziehung 293.
- Utescher (E.), Rechtsdrehende Blütenhonige 612. — Wie schnell bindet sich Benzaldehyd u. Cyanwasserstoff in verdünnter Lösung? 675. — Sind Blütenhonige, welche eine abnorm hohe Menge Rohrzucker enthalten, verfälscht? 739. — Alkalische Rk. einiger Nahrungsmittel 850. — Bittermandelwasser 1054.
- Vahle (Th.), Derivv. d. α -Diphenylsemicarbasides 207.
- Vaillant (V.), Einw. v. Schwefelchlorür auf d. Cupriderivv. d. Acetylacetons u. Benzoylacetons 975.
- Valenta (E.), Löslichkeit des Chlor-, Brom- und Jodsilbers 270. — Siehe: Eder (J. M.).
- Valentiner u. Schwarz, Chemisch reine Salpeters. 74.
- Van Breukeleveen (M.), Oktomethylen-diamin 28.
- Van der Riet (B. de St. J.), Gechlorte Bernsteinss. u. Chlormaleins. 654.

- Van Deventer (Ch. M.), s.: Cohen (E.).
 Van Deventer (Ch. M.) u. Cohen (E.).
 Salzbildg. in alkoholischer Lsg. 14.
 Van Dorp (W. A.), siehe: Hoogewerff (S.).
 Van Ekenstein (W. A.), Das zweite Methylglucosid 760.
 Van Ermengem (E.), Geißelfärbung 241.
 Van Hamel Roos, Verschiedene Fälschungen 253.
 Van Hest (J. J.), Bakterienluftfilter 872.
 Vanino (L.), siehe: v. Pechmann (H.).
 Van Leent (F. H.), siehe: de Bruyn (C. A. L.).
 Van Linge (A. R.), siehe: Behrens (H.).
 Van Slyke (L.), Best. von Albumin in Kuhmilch 854.
 Van't Hoff (J. H.), Historische Notiz 357.
 Vanvolxem (L.), siehe: Paal (C.).
 Varet (R.), Quecksilberpikrat 840. — Einw. d. Pikrins. u. Pikrate auf metallische Cyanide 841. — Thermische Unters. d. Merkurisulfate 1032.
 Vaubel (W.), Verh. einiger Benzolderiv. gg. naszierendes Brom 203. — Verh. d. Triphenylmethanfarbstoffe gg. naszierendes Brom 394. — Der Benzolkern 427. 839. — Konst. d. Bismarckbrauns 747. — Verh. einiger stickstoffhaltigen Kerne gg. naszierendes Brom 840. — Triphenylmethanfarbstoffe 841. — Verh. der Triphenylmethanfarbstoffe gg. naszierendes Brom 907. — Säurefuchsin 907.
 Vaudin (L.), Chem. Zus. d. Kolostrums 330. — Citronens. und Calciumphosphat in d. Milch 591.
 Vaughan (V. C.) und Mac Clintock, Bakterizide Bestandteile d. Blutserums 156.
 Vautin (C.), Elektrolyse geschmolzener Salze 125.
 Vautin (C. Th. J.), Darst. v. Aluminiumsulfid 464*.
 Vedrödi (V.), Zers. d. Albuminate 181. — Zwetschenbrantwein 452.
 Venable (F. P.), Chlorid d. Zirkoniums 299.
 di Vetere (V.), Erkennung und Best. d. Ricinusöls im verfälschten Olivenöl 1065.
 Vial (F.), Das Bromhydrat d. Diisobutylcinchonins 328.
 Vieille, siehe: Berthelot.
 Vieth (H.), 1,5-Diketone 661.
 Vieth (P.), Berechnung d. Bestandteile d. fettfreien Milchtrockensubstanz 119.
 Vigna (A.), Best. d. Feinheitsgrades des Schwefels 267.
 Vignon (L.), Haltbarkeit verd. Sublimat-legg. 167.
 Villard (P.), Reines Stickoxydul 15. — Kohlensäurehydrat 514.
 Villiers (A.) und Fayolle (M.), Chlorwasserstoffs. 110. 343. — Nachw. von Salzs. 110. — Bromwasserstoff 111. — Nachw. v. Spuren Chlor 218. — Best. d. Jods 219. — Rk. d. Aldehyde 318.
 Villingner (A.), Bacterium coli commun. 702.
 Villon (A. M.), Asiatisches Brot 162.
 Vinassa, Tessiner Weine 129.
 Vincenzi (V.), Hydrochinolin 557.
 Violette (C.), Butter u. Margarine 817. 933.
 Vitali (D.), Schweflige Säure als Mittel für indirekte maßanalytische Best. 175. — Verschiedenes Verh. des Atropins u. Strychnins bei d. Vitali'schen Rk. 816.
 Vittorio (V.), Pyrogallolwismut 925.
 Vivien (A.), Brennmateriale 1070.
 Vogel (J.), siehe: Kälz (E.).
 Voges (O.), Cholerainfektion 52. — Nährboden zur Choleradiagnose 215.
 Voit (F.), Stickstoffbest. im Harn 344.
 Volhard (J.), Vulpins. 945.
 Volhard (J.) u. Henke (F.), Deriv. d. Diphenylketipinasäuredinitrils 943.
 Volkmann (F. A.), Hydrate von Eisajodür u. -bromür 610.
 Voorhees (C. L.), siehe: Osborne (Th. B.).
 Vorländer (D.), Anilin und Isodibrombernsteinsäureester 272. — Einw. von Malonester auf Benzylidenacetone 470. — Äthylenester zweibasischer Säuren 657.
 Vortmann (G.), Elektrolytische Best. d. Halogene 296.
 Voss (A.), siehe: Bamberger (E.).
 Voswinkel (A.), Darst. von Glykoll-derivaten der Amidoacetophenone 461.
 de Vries (H. J. F.), Phenylhydrazin-formiat, -laktat, Acetyl- u. Formylphenylhydrazin 153.
 W., Unterscheidung d. Pflanzenwachse 117.
 Wacker (L.), Desinfektionswirkung der überschwefelsauren Salze 873.
 Wadman (W. E.), Cremor tartari-Ersmittel 162.
 Wagner (G.), Oxydation cyclischer Verbindungen 287. 691. — Synthese ungesättigter Alkohole 786.
 Wagner (P.), Bestimmung d. citral-Phosphorsäure in Thomasschlacken 474. — Thomasschlacke 801.
 Wahl (R.) u. Nilson (A.), Rolle der Eiweißkörper bei d. Bierbereitung 49.
 Wahnschaffe (F.), Zwei neue Fundort v. Gletscherschrammen 881.
 Wacker (J. H.), Kulturgefäß für Pilze 67.
 Waldbott (S.), Flüchtigkeit von Bor 268. — Flüchtigkeit v. Natriumfluorid 27.
 Walden (P. T.), Doppelchloride v. Bromide v. Calcium, Rubidium, Kalium u. Ammonium mit Ferrihaloiden 836.
 Walden (P.), siehe: Bischoff (C. A.).
 Walker (C.), Indol- u. Pyrazolderiv. 27.
 Walker (J.), Siedepunkte homologer Verbindungen 226.

- Walker (T. L.), Nickelhaltiger Eisenkies 68.
Walker jun. (W.) u. Wilkins (F. R.), Volta'sche Batterien 500*.
Wallace (D. L.), siehe: Smith (E. F.).
Wallach (O.), Oxydationsprodukte des Carbons 196. — Terpene u. ätherische Öle 586. 587.
Wallach (O.) u. Schrader (H.), Terpene u. äther. Öle 472.
Wallach (O.) u. Tuttle (F. E.), Sesquiterpene 474.
Wallenstein (F.) u. Finck (H.), Speisefette 487.
Walliczek (H.), Baktericide Eigenschaften d. Gerbs. 244.
Walter (J.), Darst. d. Chinolins 212.
Walther (R.), Synthetische Versuche mit Natrium u. Nitrilen 372.
Wanklyn (J. A.), Atomgewicht d. Kohlenstoffes 546.
Wanklyn (J. A.) und Cooper (W. J.), Neue Klasse v. Verbb. d. Kohlenwasserstoffe 972.
Warren (H. N.), Graphit aus Metallen 191. — Ozonapparate 465. — Reduktion von Thonerde etc. durch Wasserstoff 727. — Ein galvanisches Element mit Magnesium 827.
Warren (J. W.), siehe: Latimer (C. W.).
Wartba (V.), Ungarische Weine 789.
Watts (F.), Analyse des Arrowroot 490.
Wauters (J.), Butterprüfung 816. — Saccharin 818.
Weber (C. O.), Analyse von Kautschukartikeln 123. 303. — Vulkanisation des Kautschuks 186.
Weber (C. O.), siehe: Frankenburg (J.).
Wechsler (A.), Resacetophenon 87.
Weger (M.), Brom- u. Oxybacinas. 24.
Weibel (E.), Infektiosität des Cholera-vibrio 700. — Siehe: Emmerich (R.).
Weibull (M.), Das spezifische Gewicht einer Milch, die geronnen ist 119. — Unters. v. Sammelproben v. Milch 897.
Weigmann (H.), Fortschritte auf dem Gebiete der Milchk bakteriologie u. Milchhygiene 163. — Verh. von Cholera-bakterien in Milch 700.
Weigmann (H.) und Zirn (G.), Seifige Milch 163.
Weil (H.), Tetramethyldiamidobenzhydroly 89. — Darst. von Tetramethyldiamidobenzhydroleyanid 720*.
Weiler (W.), siehe: Jannasch (P.).
Weinig (W.), α -Brompropionsäure 652. — Dimethakrylsäure 658.
Weinlig (K.), siehe: Gattermann (L.).
Weintraud (W.), Ausscheidung v. Aceton, Diacets. u. β -Oxybutters. beim Diabetes mellitus 891.
Weintraud (W.) und Laves (E.), Der respiratorische Stoffwechsel im Diabetes mellitus 526. — Der respiratorische Stoffwechsel eines diabetischen Hundes nach Pankreasextirpation 527.
Weiske (H.), Ausnutzung d. Nahrung im Organismus 175. — Wrkg. v. Calcium-, Strontium-, resp. Magnesiumcarbonat zu einem kalkarmen Futter 799.
Wells (H. P.), Darst. eines festen Farbstoffs aus Blauholzextrakt 912*.
Wells (H. L.), siehe: Pirsson (L. V.).
Wells (H. L.) u. Penfield (S. L.), Thalliumtrijodid 18.
Welter (A.), siehe: Eberhardt (C.).
Wendel (W.), Wrkg. d. Narcefuphenylhydrasons 60.
Wendelstadt (H.) und Bleibtren (L.), Zus. d. Menschenblutes unter pathologischen Verhältnissen 835.
Wendriner (M.), Viscosimeter 723.
Wendtland (A.), Bleichen v. Mineralöl 824*.
Wenghöffer (L.), Reinigung d. Guajakols 565.
Went (F. A. F. C.) und Gerligs (H. C. P.), Zucker- u. Alkoholbildg. durch Organismen 633.
Wenzel (F.), Synthese d. Kynurins 757.
Werner (A.), Dinitrophenyläther von Oximen 235. — Hydroxylsäurechloride 944.
Werner (A.) u. Buss (H.), Benzylhydroximsäurechlorid 687.
Werner (A.) und Miotati (A.), Konst. anorg. Verbb. 357.
Werner (R.), 1,5-Diketone 662.
Wernicke (E.), Vibrionenarten 711.
Wesbrook (F. F.), Toxine des Cholera 103.
West (G. N.), siehe: Rous (H.).
White Lead Company Limited, Darst. v. Bleisulfat 1023.
Wichelhaus (H.), Krystallform des β -Methylnaphtalins 42.
Wichmann (A.), Ausbruch des Gunung Awu 68.
Wichmann, Bier u. Spirituosen 487.
Widman (O.), Einw. des Cyans auf α -Acidylphenylhydrasid 438.
Wichell (H.), Kondensation d. Dichloracetals mit Anisol u. Phenetol 472.
Wiedeburg (O.), Grundgesetz d. Elektrolyse 1.
Wiener (E.), Luftunterss. in Kasernenräumen 159. — Siehe: Kratschmer (F.).
Wiernik (J.), Konzentration von Alaunmutterlauge 125.
Wiese (E.), Darst. v. fl. Leim 1023*.
Wiesengrund (B.), Umschmelzen von Blei-Zinnlegierungen 391.
Wildermann (M.), Elektrische Leitfähigkeit schwach dissociierter Stoffe 188.
Wilkins (F. B.), s.: Walker (W. jun.).
Wilkinson (W. P.), Zucker- und Säuregehalt d. Moste v. Viktoria 559. 559.

- Will (H.), Glutinkörperchen i. d. Würze, im Bier und in d. Hefe 392. — Unters. hefenrübrer Biere 615.
- Willgerodt (C.), Jodoso- u. Jodoverbb. 90. — Jodoso- u. Jodoverbb. d. p-Dijodbenzols 287. — Wandelbarkeit der Jodosoverbb. 374. — Jodoso- und Jodopseudocumol 374. — Jodosobenzoës. 749.
- Williams (R. G.), Verbesserungen in Farbstoffen 686*.
- Williamson (S.), s.: Bamberger (E.).
- Willstätter (R.), siehe: Einhorn (A.).
- Wilson (E.), siehe: Hooker (S. C.).
- Wilson (R. H.), Zus. v. 5 Moorböden v. Süd-Lincolnshire 802.
- Wilson (W. V.) u. Lundy (J. J.), Behandlung v. Bleisulfat für die Anw. als Farbstoff 687.
- Windisch (W.), Titrimetrische Best. der Schwefels. 108. — Bier mit chlorigem Geruch u. Geschmack 894.
- Winterstein (E.), Die in d. Membranen d. Pilze enthaltenen Bestandteile 524.
- v. Wirkner (C. G.), siehe: Kahlbaum (G. W. A.).
- Wislicenus (W.), Einw. v. Phenylhydrasin auf Benzalmalonsäureester 206. — Diketohydrindion 878.
- Wisse (W. J.), siehe: Schneller (A.).
- Witt (O. N.), Darst. eines am Stickstoff alkylierten Eurhodins 824*.
- Witt (O. N.) u. Buntrock (A.), Reduktionsprodd. alkylierter Azofarbstoffe der Naphtalinreihe 681.
- Witt (O. N.) u. v. Helmolt (H.), Reduktionsprodd. alkylierter Azofarbstoffe der Naphtalinreihe 680.
- Witt (O. N.) u. Schmitt (G.), Naphtylierte Benzolsulfamide u. Toluolsulfamide 682.
- Wohl (A.), Reduktion d. Nitroverbb. 89. — Anilindarst. 371.
- Wolf (K.), Desinfektion mit Sapokresol 169.
- Wolff (L.), Gegen Stohr 374.
- Wolfenstein (R.), Coniumalkaloide 762. — Coniin 764.
- Wolffin (A.), Mehl u. Brot 895.
- Wollny (E.), Permeabilität des Bodens für Luft 492.
- Wood (R. W.), Affinitätskonstanten schwacher Säuren und Hydrolyse von Salzen 11.
- Woy, siehe: Seyda.
- v. Woyczynski (C.), Künstl. Darst. der Barium- u. Strontiumverbb. 18.
- Wright (J. H.), Bacillus diphtheriae 872.
- Wright (R.), siehe: Farr (E. H.).
- v. Wülcknity (E.), Trockenschrank 306.
- Wulff (C.), siehe: Krüger (M.).
- Wunsch (A.), Benzoylchinin 558.
- Wurgaft (J.), Kondensation v. Aldehyden mit α -Naphtohydrochinon u. α -Naphtochinon 210.
- Wyruboff (G.), Tripelacetate d. Uranyl 192. — Amidochromate 610.
- Yabe (K.), Giftige Wrkg. d. Phenole auf Pilze 1048. — Pflanzenkässe 1049.
- Yersin, Bubonenpest in Hong-Kong 583.
- Zaharia (A.), siehe: Edeleanu (L.).
- Zaloziecki (R.), Erdöl 580. 811. — Säurebildung in Erdölen 811.
- Zanetti (C. U.) u. Levi (E.), Synthese v. Pyrrolverbb. aus Nitrosoketonen 420. — Tetrahydrocarbazol 747.
- Zehenter (J.), Fettbest. in d. Milch 453.
- Zengelis (C.), Tetrahydronaphtals. 950.
- Zincke (Th.) u. Schmidt (M.), Halogenadditionsprodd. v. α - u. β -Naphtochinon 984.
- Zinno (A.), Biochemie d. Bakterien 107.
- Zirn (G.), siehe: Weigmann (H.).
- Zoja (L.), siehe: Bondzynski (S.).
- Zoppellari (J.), siehe: Carrara (G.).
- Zsigmondy (R.), Unters. und Verh. v. Cement 1068.
- Zulkowski (K.) und Franz (B.), Veränderung d. im heißen Glycerin gelösten Stärke 918.
- Zulkowski (K.) und Poda (E.), Entwässerung hygroskopischer Substanzen 532.

II. Sachregister.

- Äbrastol**, Nachw. im Wein (Ferrière) 462.
Absorptionsapparat (Kyll) 342.
 — **spektren** von farblosen und gefärbten Gläsern (Eder u. Valenta) 506.
Abwässer, Behandlung (Naylor) 382; (Burghardt) 1024*. — Marburgs (Fränkel) 382.
 — **Sterilisation** (Klein) 159. — d. Zuckerfabrik Kopidlno, Reinigung (Dědek) 251.
Acetaldehyd-oxyfluoron (Möhlau u. Koch) 1037.
 — **tetramethylamidofluorinium** (Möhlau u. Koch) 1037.
Acetaldehydin (Hinsberg u. Funcke) 680.
Acetalyldimethylhydrazoniumjodid (Fischer u. Hunsalz) 684.
 — **phenyl-semicarbazid** (Fischer u. Hunsalz) 684.
 — **thiosemicarbazid** (Fischer und Hunsalz) 684.
Acetamidolutidin (Marckwald) 45.
Acetanilid, alkaloidähnliche Rkk. (Schär) 347. — **Trennung v. Antipyrin u. Phenacetin** (v. Drielsen Mareeuw) 330.
Acet-essigester, aromatische Hydrazide (Walker) 238.
 — **naphtalid** (Bischoff u. Walden) 309.
 — **naphtylendiamin**, Sulfoss., Darstellung (Cassella & Co.) 264*.
Acetonyleugenol (Einhorn u. v. Hofe) 752.
Acetoxy-benzylanilin (Paal und Senninger) 371.
 — **fumaräther** (Bernhard) 1039.
 — **isozimmtäther** (Bernhard) 1038.
Acetoxybenzoesäuremethylester (v. Hössle) 87.
Acetpiperidin (Ahrens) 696.
Aceto-brenzcatechindimethyläther (Dzierzowski) 429.
 — **nitril**, Umwandlung im Tierkörper (Lang) 796.
 — **nitrile** (Eschweiler) 198.
 — **phenon** (Desgrez) 774; (Claisen) 779.
 — **phenovanillin** (Einhorn und v. Hofe) 752.
 — **phenovanillinsäure** (Einhorn und von Hofe) 752.
Acetovanillon (Goldschmiedt u. v. Hemmelmayr) 290.
Aceton (Desgrez) 774; (Claisen) 779. — **Ausscheidung bei Diabetes** (Weintraud) 891. — **Chlorierung** (Fritsch) 468. — **Kondensation mit Malonsäure** (Massot) 27. — **Kontraktion was.** Legg. (Mac Elroy) 775.
 — **dinitrophenylhydrazin** (Purgotti) 484.
 — **oxalester** (Knorr) 425.
 — **pikrylhydrazon** (Purgotti) 484.
Acetyl, Best. (Sisley) 152.
 — **aceton**, Cuprideriv. (Vaillant) 975. — **Einw. v. Chlorschwefel** (Angeli u. Maganani) 27.
 — **amidococain** (Einhorn u. Faust) 440.
 — **benzoylhydrazin** (Struve) 845.
 — **benzyltolynaphtylendiamin** (Fischer) 979.
 — **cotoin** (Hesse) 1041.
 — **dinitrophenylhydrazin** (Purgotti) 484.
 — **diphenylsemicarbazid** (Vahle) 207.
 — **essigsäureäthylester**, Konst. (de Forcrand) 26.
 — **formylwasserstoff** (von Pechmann und Runge) 284.
 — **gallussäure**, Darst. (Sisley) 152.
 — **harnstoff**, Metallderiv. (Matignon) 149.
 — **methylpyrrolidon** (Senfter u. Tafel) 747.
 — **orthodibromparanitroanilin** (Beckenkamp) 1033.
 — **oxyphenylphtalid** (Bistrzycki u. Oehlert) 742.
 — **paranitrophenol**, Krystallform (Beckenkamp) 1033.
 — **phenyl-äthylamin** (Kann u. Tafel) 746.
 — **hydrazin** (de Vries) 153; (Vaubel) 203.
 — **tolylformazylwasserstoffe** (v. Pechmann u. Runge) 284.
 — **pikrylhydrazin** (Purgotti) 484.
 — **pinoresinol** (Bamberger) 889.
 — **piperylharnstoff** (Angeli und Malagnini) 520.
 — **tannin** (Meyer) 621.
 — **tetrahydronaphtinolin** (Reissert) 695.
 — **trimethyldihydrochinolin** (Ferratini) 787.

- Acetylen (Phillips) 5. — Explosion (Meyer) 970.
 — kohlenwasserstoffe, Hydratation (Desgrez) 774.
 Achroodextrin (Lintner jun.) 427. 655; (Lintner und Düll) 864. — Darst. (Zukowski u. Franz) 918.
 Acidylphenylhydrazide, Einw. von Cyan (Widman) 433.
 Actinomyces, neue Art (Terni) 702.
 Acylsuperoxyde, Darst. (v. Pechmann und Vanino) 152.
 Adenin (Krüger) 483. — Verh. zu Kupfersulfat u. Natriumdisulfat, resp. Natriumthiosulfat (Krüger) 919.
 Adenylsäure (Kossel u. Neumann) 708.
 Adeps lanae, Best. d. Chlors (Benedikt) 344. — Chlorgehalt (Liebreich) 170; (Beckurts) 340; (Arnold) 341. — Marke, Chlorgehalt (Beckurts) 340. — Siehe: Wollfett.
 Adirondack (Smyth jun.) 589.
 Adonitidiformacetal (Schulz u. Tollens) 307.
 Adsorption (Schmiedt) 880.
 Apfel, Entwicklung und Reifen (Lindet) 617.
 — säure, Derivv. (Bischoff u. Walden) 311. — Gärung (Béchamp) 100. — Nachweis (Berg) 623.
 — — anilid (Bischoff u. Walden) 311. — — toluid (Bischoff u. Walden) 312.
 Ärodekte Kälbechen (Gawalowski) 1026.
 Äthan (Meyer) 972.
 — hydrazoäthan (Harries) 785. 786.
 Äthenylphenylendiamin (Hinsberg und Funcke) 680.
 Äther, Chlorierung (Fritsch u. Schumacher) 468. — Zusammengesetzte, elektrisches Leitungsvermögen (Bartoli) 770.
 Ätherische Öle (Wallach u. Schrader) 472.
 Äther-Wasserlösungen, Siedepunkte (Linebarger) 509.
 Athoxy-acetamidodiphenyl (Täuber) 754.
 — äthylisochinolin (Damerow) 696.
 — crotonsäure, Äthyläther, magnetische Drehung (Perkin) 506.
 — toluchinontoluid (Jacobson u. Piepenbrink) 982.
 Äthoxyl-phenylindoxazen (Heidenreich) 92.
 — tolylnaphtylendiamin (Witt u. v. Helmolte) 681.
 Äthyl-acetovanillin (Goldschmiedt und v. Hemmelmayr) 290.
 — äther, Reinigen (Ekenberg) 518.
 — amidonaphtol (Witt u. v. Helmolte) 680.
 — anisamid (Rehlander) 687.
 — anishydroxamsäure (Lossen) 861.
 — benzhydroxamsäure (Lossen) 861.
 — benzol, Sulfon (Genvresse) 89.
 — brenzatechin (Heinisch) 281.
 — brompropionat, Einw. alkal. Nitrite (Lepereq) 612.
 — butyl-benzol (Baur) 276.
 — — keton (Desgrez) 774.
 Äthyl-chlormethyläther (Favre) 469.
 — cuprein (Grimaux, Laborde u. Bourru) 154.
 — cyanisocarbostyryl (Damerow) 696.
 — cyklopentancarbonensäure (Einhorn und Willstätter) 366.
 — dibenzoyltartrat (Freundler) 85.
 — dinitrosodilaktat (Lepereq) 612.
 — diphenylcyanacetat (Klobb) 363.
 — ditoluyltartrat (Freundler) 86.
 — emetonium-hydrat (Kunz-Krause) 764. 992.
 — — jodid (Kunz-Krause) 764.
 — glucosid (Fischer u. Beensch) 759.
 — isocarbostyryl (Damerow) 696.
 — isochinolin, Synthese (Damerow) 696.
 — isocyanid (Nef) 731.
 — malonsäureesterbenzylidenacetamidester (Knoevenagel) 744.
 — nitrolsäure (Meyer) 281.
 — nitrosobutyrate (Lepereq) 611.
 — oxybuttersäure, Nachw. (Berg) 628.
 — oxyd, Löslichkeit in W. (Schunke) 197.
 — phenonaphthakridinium (Schöpf) 983.
 — piperylalkin (Engler u. Bauer) 241.
 — pulvinylsäuremethylester (Schenck) 948.
 — resorcyllsäure (Herzig) 675.
 — scoparin (Goldschmiedt u. v. Hemmelmayr) 290.
 — tolhydroxamsäure (Lossen) 861.
 — tolylnaphtylendiamin (Fischer) 979.
 — triacetamin (Guareachi) 198.
 — vanillinsäure (Goldschmiedt und v. Hemmelmayr) 290.
 Äthylen-acetonitrit (Bertoni) 553.
 — bindung, Wärmewert (Brühl) 145.
 — diamin, Einw. auf d. Anhydride zweibasischer Säuren (Anderlini) 79; auf Dicarbonsäuren (Anderlini) 79; auf Phoron u. Mesityloxyl (Guareachi) 198; von Thiophosgen (Jaffé u. Kühn) 273.
 — dihydrochinon (Vorländer) 658.
 — ester zweibasischer Säuren u. Phenol (Vorländer) 657.
 Äthyliden-chinaldiniumcarbonäureäthylester (Claus u. Steinitz) 967.
 — diacetessigester (Klages u. Knoevenagel) 663.
 — dinitrophenylhydrason (Purgotti) 434.
 — pikrylhydrason (Purgotti) 434.
 — tetramethylamidophenol (Möhlan und Koch) 1087.
 Ätzalkalien, Best. in Gemischen (Alanoglos 815; (Seyler) 958. — Darst. (Lunge u. Lyte) 224*; (v. Hardmuth und Benz: Lunge u. Lyte) 262*.
 Ätz-muster, farbige (Cassella & Co.) 936*.
 — natron, Ggw. von Vanadium (Robinson) 940.
 Affinität gewisser Säuren, Best. (Lea) 142.
 Affinitäten einiger Säuren, relative (Lea) 157.
 Affinitätskoeffizienten d. Alkylsulfide für d. Alkyljodide (Carrara) 266. 506.

- Affinitätskonstanten** schwacher Säuren (Wood) 11.
- Agalaktie** der Ziegen (Hess u. Guillebeau) 165.
- Agrikulturchemische Unterss.** (Büttgenbach) 121.
- Akkumulatoren** (Streintz) 408; (Epstein) 636*.
- Aktivität**, optische, der Fl. (Frankland u. Mac Gregor) 408. 577.
- Alaune** (Erdmann) 727.
- Alaun-kristalle**, Anomalien im Wachstum (Miers) 805.
- mütterlangen, Konzentration (Wiernik) 125.
- stein von Red Mountain (Hurlburt) 529.
- Albit**, Spalt- u. Gleitflächen (Penfield) 528.
- Albumin**, Best. in Kuhmilch (Van Slyke) 854. — kristallisiertes und aschefreies (Harnack) 47.
- Albuminate**, Zers. durch Alkalien (Vedrdi) 181.
- Albuminbilder**, Ursache des Vergilbens (Haddon) 394.
- Albuminurie**, sogenannte physiologische (Spiegler) 1001.
- Aldehyd**, Geschwindigkeit der Oxydation (Ewan) 580.
- Aldehyde**, Einw. v. Blausäure (Johanny) 551. — Kondensation mit Cyaniden (Bechert) 864. — Reaktion (Villiers und Fayolle) 848. — spezifische Reaktion (Doebner) 377.
- Aldehydinreaktion** (Hinsberg und Funcke) 680.
- Aldehydobrenzschleimsäure** (Hill u. Sawyer) 233.
- Aldehydsäuren**, Kondensationsprodd. mit Phenolen (Biatrzycki u. Oehlert) 742.
- Aldoximäther**, Reaktion mit Phenylisocyanat (Beckmann) 375.
- Alexandrolit** (Losanitsch) 388.
- Algen**, Verh. zu freiem N (Kossowitsch) 244.
- Alisarin-carbonsäure** (Perkin u. Cope) 784.
- farbstoffe, alkylierte, stickstoffhaltige (Farbenfabriken) 398*.
- Alkali**, Darst. (Hargreaves u. Bird) 501*.
- Alkali-arsenate**, Kondensationsprodd. mit Chromaten u. Sulfaten (Friedheim und Mozkin) 19.
- carbonate, Darst. (Lyte) 263*. — mafsanalytische Best. (Kippenberger) 599.
- dicarbonate, mafsanalytische Best. (Kippenberger) 599.
- erdcarbonate, mafsanalytische Best. (Kippenberger) 599.
- metalle, Oxydation (Holt u. Sims) 75.
- phosphate, Kondensationsprodukte mit Chromaten u. Sulfaten (Friedheim und Mozkin) 19.
- Violett B (Reverdin) 790.
- Alkalien**, Trennung von einander (Fasbender) 609.
- Alkalitäten** (Jesser) 128.
- Alkaloide**, Best. in narkotischen Extrakten (Farr und Wright) 602. — in einigen Samen (Claudrian) 793. — der Granatwurzelnrinde (Ciamician u. Silber) 988. — von *Lupinus albus* (Soldaini) 788.
- Alkohol**, Rektifikation (Sorel) 129. — Chlorierung (Fritsch) 467. — käuflicher, Reinigung (Charter-Bell, J.) 497.
- hefe, achtsporige (Beijerinck) 614.
- nitrite (Bertoni) 552.
- radikale, Substitution (Matignon) 355; (Berthelot) 643.
- Wasser-Gemische, Erstarrungspunkt (Pictet) 1030.
- lösungen, Siedepunkte (Linebarger) 509.
- Alkohole**, aromatische, Kondensation mit Nitrokohlenwasserstoffen (Gattermann u. Rüd) 744. — Einw. d. Trioxymethylens (Trillat u. Cambier) 78. — ungesättigte, Synthese (Wagner) 736. — Verdampfungswärme (Longuinine) 915.
- Alkyl-amidophenole**, Darst. aus Phenylenoxaminsäure (Badische Anilin- u. Sodafabrik) 885*.
- cinchoninsäuren (Doebner) 589.
- chinoline (Doebner) 589.
- hydroxamsäuren (Lossen) 861.
- hydroxylamine (Bamberger) 24. — Bildung (de Bruyn) 29.
- naptocinchoninsäuren, Synthese (Doebner) 377.
- sulfide, Geruchsverhältnisse (Finckh) 28.
- Allanithkristalle** (Eakle) 566.
- Allantoin**, Vork. im Harn (Borissow) 250.
- Allocinnamylcocaïn** (Liebermann) 376.
- Alloxanbasen** (Krüger u. Wulff) 933.
- Alloximtsäure** (Liebermann) 375.
- Allyl-acetylaceton**, magnetische Drehung (Perkin) 506.
- carbinol (Wagner) 736.
- Allylen** (Phillips) 6.
- Aluminium** (Andrews) 391. — Einw. auf Kohlenstoff (Frank) 18. — metallisches Überziehen (Göttig) 392. — Verunreinigung (Moissan) 268.
- carbid, kristallisiertes (Moissan) 268.
- sulfid, Darst. (Gruy) 126; (Vautin) 464*.
- Amarin**, Verh. im tierischen Organismus (Bülow) 158.
- Amidine**, isomere (v. Pechmann) 284.
- Amido-**, siehe auch Amino.
- acetophenone, Darst. der Glykokoll-derivate (Voswinkel) 464*.
- äthoxymethyldiphenylamin, Darstellung (Farbwerke) 608*.
- äthylanisat (Rehlander) 687.
- äthylidiacetonamin (Guareschi) 198.
- benzoesäure, Reduktion (Einhorn und Meyenberg) 974.
- campher, Einwrgk. salpetriger Säure (Angeli) 209.

- Amido-chinaldin (Marckwald) 438.
 — chinolin (Claus u. Reinhard) 211.
 — chromate (Wyruboff) 610.
 — chromsaure Salze (Löwenthal) 230.
 — cocain (Einhorn u. His) 440.
 — cocaïn-jodmethylat (Einhorn u. Faust) 440.
 — diazodiphenylchlorid (Täuber) 753.
 — dibromchinolin (Claus u. Ammelburg) 381.
 — dihydroxydiketopyridin (Sell u. Easterfield) 784.
 — dinaphtylmethane, aromatisch substituierte (Dahl & Co.) 574*.
 — dioxynaphtalinsulfosäure, Darstellung (Farbenfabriken) 398*.
 — diphenylmethan (Fischer u. Schmidt) 982.
 — guajakol, Darst. aus Nitroacet-o-anisidin (Chem. Fabrik auf Aktien) 885*.
 — guanidin (Pellizzari und Cuneo) 83; (Radenhausen) 776.
 — lepidiu (Marckwald) 438.
 — lutidin (Marckwald) 45.
 — — dicarbonsäure (Marckwald) 44.
 — methylenecampher (Bishop, Claisen und Sinclair) 865.
 — naphtelolsulfosäure (Heermann) 94.
 — naphtol-disulfosäure (Dressel u. Kothe) 693. — Darst. (Aktiengesellschaft für Anilinfabr.) 542*; (Cassella & Co.) 573*.
 — — sulfosäure, Darst. (Cassella & Co.) 544*. 573*; (Farbenfabriken) 575*. 608*.
 — nikotinsäure (Marckwald) 44.
 — nitrotoluylsäure (Banse) 674.
 — oxyanthracen (Lagodzinski) 94.
 — oxynaphtoëssäuremethylester (Gradenwitz) 758.
 — paradiatylamin (Fischer) 979.
 — perbrommethylecyanidin (Broche) 552.
 — phenol, Chlorkalkreaktion (Hantzsch u. Freese) 1035.
 — — azonaphtol (Witt u. Buntrock) 681.
 — — äthyläther (Witt und Buntrock) 681.
 — phenole, aromatische, Oxydation (Fischer u. Jonas) 980. — Darst. durch elektrolytische Reduktion v. Nitrokohlenwasserstoffen der Benzolreihe (Farbenfabriken) 639*.
 — phenylmethylpyrazol (Knorr) 425.
 — propyl-anisat (Rehländer) 687.
 — — piperidin (Lehmann) 674.
 — pyridin (Marckwald) 44.
 — säuren, Bildung bei der Spaltung vegetabilischer Proteinsubstanzen (Fleurent) 417.
 — sulfosäure (Paal u. Kretschmer) 36.
 — thymol (Wallach u. Schrader) 473.
 — tolunitril (Banse) 674.
 — tolylanthranilsäure (Kahn) 476.
 — triazine, Darst. aus Chrysoidinen durch Aldehyd (Aktienges. f. Anilinfabr.) 887*.
 — valeriansäure (Senfter n. Tafel) 747.
 — veratrol (Heinisch) 281.
 Amidoverbb., symmetrische (v. Miller und Plöchl) 97.
 Amidoxylanthranilsäure (Kaufmann) 476.
 Amine, aromatische, Kondensationsprodd. mit Formaldehyd (Eberhardt u. Welter) 370. — Nitrite (Noyes u. Ballard) 37.
 Amino-, siehe auch Amido.
 — acetone, Einwrgk. d. salpetrigen Säure (Angeli) 775.
 — äthylendicarbonssäureester (Ruhemann u. Morrell) 979.
 — diphenyl (Graebe u. Ratsanu) 475.
 — fumariderivate (Thomas-Mamert) 80.
 — uracil, Einw. d. salpetrigen Säure (Angeli) 775.
 Ammoniak, Ausbeute bei der trockenen Dest. verschiedener Brennstoffe (Tichauer) 260. — Darst. (Tichauer) 396. — synthetische Darst. (de Lambilly) 224*.
 Ammoniak, zusammengesetzte, Chloriderivate (Berg) 918.
 Ammonium, Doppelchloride und Bromide (Walden) 836. — kohlen-saures, Zas. (de Koninck) 75.
 — nitrit, Darst. (Sörensen) 547.
 — Palladiumbromür (Smith u. Wallace) 231.
 Amygdalin, Dekomposition durch Mikroorganismen (Fermi u. Montesano; Gostein) 248.
 Amylchloromethyläther (Favre) 469.
 — cuprein (Grimaux, Laborde u. Bourr) 154.
 Amylodextrin (Lintner) 427. 655.
 Anaëroben im Boden (Sanfelice) 700.
 Analcim (Clarke) 766.
 Analyse, hydrotimetrische (Bomboletti) 599.
 — indirekte (Schiff) 555. — durch Messung feuchter Gase (Colquhoun) 853. — quantitative, durch Elektrolyse (Bädorff) 342; (Thomälen) 448. 666; (Classen) 812.
 Andalusit vom Fitzthale (Haebele) 1059.
 Andesite (Bergeat) 882.
 Andropogon Schönanthus (Barbier und Bouveault) 100.
 Anethol, Verb. mit Pikrins. (Ampola) 85.
 Anhalin (Heffter) 565. 1042.
 Anhydro-bisdiketohydrinden (Wislicenus) 207.
 — bishydrinden (Kipping) 92.
 — digitalsäure (Kiliani u. Bazlen) 758.
 — digitarsäure (Sell u. Easterfield) 783.
 — ecgonin (Moureu) 845; (Einhorn und Willstätter) 761.
 — — methylbetain (Einhorn und Willstätter) 761.
 — glykogallol (Nencki) 976.
 — phenylendiimidoglykobrenskatechin (Dziernowski) 429.
 — sulfaminbenzoës., Darst. (Ling) 1024*.
 Anilido-bernstensäureanil (Bischoff und Walden) 311.
 — Dextrose-carbonsäurephenylhydrazid (Miller u. Plöchl) 98.

- Anilido-Dextrosecyanid (von Miller und Plöchl) 97.
 — galaktosecyanid (v. Miller u. Plöchl) 97.
 — galvosecyanid (v. Miller u. Plöchl) 97.
 Anilin, Chlorkalkreaktion (Hantzsch und Freese) 1085. — Darst. (Wohl) 371. — saure Sulfate (Hitzel) 153. — Verb. mit Glucose (Marchlewski) 860.
 — basen, schwefelhaltige Begleiter (Hantzsch u. Freese) 780.
 — ditoluidinphosphinoxid (Michaelis und Schulze) 679.
 Anilinoäthylendicarbonsäureester (Ruhemann u. Morell) 979.
 Anilpyruvinsäure (Simon) 205.
 Aniluvitinsäure (Simon) 205.
 Anilverbindungen, stereoisomere (v. Miller u. Plöchl) 98.
 Anisnylamidoximäthyläther (Loesen) 863.
 Anisimonoxim (Wichell) 472.
 Anisnitril (Rehländer) 687.
 Anisol (Loth u. Michaelis) 677.
 — sulfon (Loth u. Michaelis) 677.
 Anissäure, Dichlorhydrinester (Göttig) 281.
 Anisylchlorphosphin (Kunz) 678.
 Anorganische Verbb. Konst. (Werner und Miolati) 357.
 Anthocyan, physiol. Bedeutung (Kny, L.) 485.
 Antholith v. Elzvir (Coleman) 810.
 Anthracen, Geschichte (Offermann) 877.
 — disulfosäure, Darst. (Soc. anonyme des Matières colorantes et prod. chim.) 888*. — rot (Keverdin) 790.
 Anthrachinon (Lagodzinski) 94. — Derivv. (Perkin u. Cope) 784.
 — carbonsäure (Perkin u. Cope) 784.
 — disulfosäure (Offermann) 878.
 — oxim (Schunck u. Marchlewski) 695.
 Anthra-flavinsulfosäure (Offermann) 877.
 — purpurin (Offermann) 378.
 — pyridinchinon (Philips) 437.
 Antigoritserpentin aus dem Stabachthal (Becke) 880.
 Antimon, Trennung u. Best. (Meugin) 452.
 — blende (Baubigny) 1056.
 — fluordikaliumsulfatdoppelsalze, Darst. (Mayer) 542*. — zinnober (Baubigny) 1032.
 Antimonigsäurehydrat (Serono) 938.
 Antipepton (Siegfried) 998.
 Antipyrin, Best. (Schaak) 1022. — Trennung v. Acetanilid und Phenacetin (v. Drielsen Mareeuw) 990.
 Antiseptica, Einfl. auf Fermente (Effront) 697. 1046.
 Antiseptische Fll., Darst. (Chem. Fabrik auf Aktien) 224*. — Mittel, Darst. (Pitt) 309*.
 Antispasmin (Rabow) 489.
 Apatit aus großblättrigem Graphit von Ceylon (Jannasch u. Locke) 625. — von Zöptau (Graber) 876.
 Apostropin (Schmidt) 953.
 Apophyllit (Clarke) 766. — Zus. (Friedel) 928.
 Apparat zur Best. der CO₂ (Christomanos) 956. — zum Einstellen schäumender Fll. auf d. Marke (Gawalowski) 1025. — für fraktionierte Destillation (Barillot) 1025. — für gasanalytische Zwecke (Kippenberger) 665. — zur Gewichtabest. von Gasen (Bodländer) 465. — für konst. Wasserstand (Robinson) 306.
 Aquotetraminrxanthokobaltsalze (Jörgensen) 963.
 Araban (Ullik) 31; (Scheibler) 360.
 Arabinose (Radenhausen) 776.
 — bromphenylhydrazon (Fischer) 751.
 — Pyrogallol (Fischer u. Jennings) 35.
 — Resorcin (Fischer u. Jennings) 34.
 Arabinosidogluconsäure (Fischer u. Beensch) 795.
 Aräometer für d. Zuckeranalyse (Gird) 913.
 Arak, Fabrikation in Batavia (Eijkmann) 614; (Went u. Geerligs) 638.
 Arginin (Hedin) 998.
 Argyrodit (Penfield) 566.
 Aromatin (Schweissinger) 181.
 Aromatische Säuren, Esterbildg. (Lepsius) 235.
 Arrowroot (Watts) 490.
 Arsen, Best. geringer Mengen im Kupfer (Gooch u. Moseley) 627. — Erkennung im Maismehl (Abba) 112. — gelbe Modifikation (MacLeod) 838; (Retgers) 17. — Nachw. (Barillot) 1062; und Abscheidung bei Ggw. von Antimon und Zinn (Gooch und Hodge) 112; bei Ephumierungen (Dietrich) 955.
 — kies (Lightfoot) 806.
 — probe, Bettendorfsche (Curtmann) 814.
 — säure, Reduktion (Gooch u. Phelps) 626.
 Arzneimittel, neue, natürliches System (Tschirch) 167.
 Asparagin, Nachw. u. Verh. im Tierkörper (Lewinsky) 114.
 Asparaginsäure (Fleurent) 417.
 Assimilation (Stahl) 615.
 Assimilierbarkeit d. Kalis (Pichard) 705.
 Asymmetrie, molekulare (Piutti) 577.
 Atmung, intramolekulare (v. Chudiakow) 295. — der Pflanzen (Maquenne) 1051; intramolekulare (Amm, A.) 481. — Siehe: Respiration.
 Atropin, Verh. bei d. Vitali'schen Rk. (Vitali) 816.
 Auerbrenner (Gréhan) 396. — Kohlenoxydentwicklung (Gréhan) 396. 541.
 Auramin (Vaubel) 889.
 Avalit (Losanitsch) 888.
 Azelaensäure (Anderlini) 79.
 Aside organ. Säuren (Curtius) 842. 845.
 Azimidonikotinsäure (Marckwald) 45.
 Azocamphenon (Angeli) 209.
 Azofarbstoff, blauer, aus α , α_4 -Dioxynaphthalindisulfos. (Farbenfabriken) 575*.

- Azofarbstoffe aus Amidonaphtoldisulfos.** H. Darst. (Cassella & Co.) 350*. — aus aromatisch substituierten Naphthylaminsulfosäuren (Farbenfabriken) 576*. — benzylierte (Farbenfabriken) 998*. — braune bis braunschwarze (Farbenfabriken) 608*. — aus α_1, α_4 -Dioxynaphtalin- β_1, β_4 -disulfosäure, Darst. (Farbwerke) 638*. — d. Naphtalinreihe, alkylierte, Reduktionsprodd. (Witt u. v. Helmolt) 680; (Witt u. Buntrock) 681. — rote bis violette, aus d. Tetrazoverbb. v. Diamidodiphenoläthern (Farbenfabriken) 576*. — substantive aus Dioxydiphenylmethan (Durand, Huguenin & Co.) 350*.
- Azokresolderivate** (Meldola und Southern) 91.
- Azo-Orseille R** (Reverdin) 790.
- Azoverbindungen** (Meldola u. Hanes) 285. — d. Orthoreihe (Meldola u. Hanes) 782. — Reduktionsprodd. (Jacobson u. Piepenbrink) 981.
- Azuma-Yama** (Knüttel) 879.
- Bacillus des Abdominaltyphus** (Ury) 298. — coli commune (Lehmann) 102. — diphtheriae, Vork. außerhalb d. Körpers (Wright) 872. — levans (Lehmann) 102. — pyocyaneus (Mühsam) 53. — pyocyaneus, Pathogenität (Kossel) 294.
- Backpulver** (Wadman) 162.
- Bacterium coli commune** (Dreifus; Ury) 293; (Villinger) 702. — pediculatum (Koch u. Hossens) 704.
- Bakterien, anaërobe, Plattenkultur** (Novy) 873. — Anpassungsfähigkeit (Dieudonné) 870. — Biochemie (Zinno) 101. — Einw. des Lichtes (Dieudonné) 870. — in Fellen (Emmerich und Weibel) 294. — Geißelfärbung (Van Ermengem) 241. — der Kuhmilch (Flügge) 386. — d. Luft (Bujwid) 215. — pathogene, Kultur auf Hämoglobin als Nährboden (Filipowsky) 921. — typhusähnliche, d. Stralsburger Leitungsw. (Beckmann) 294. — kolonien, Verteilung in Esmarch'schen Rollröhren (Körber) 50. — kulturen, virulente, Abschwächung (Klemperer) 993. — luftfilter (Van Hest) 872. — tödende Kraft des Lichtes (Dieudonné) 870.
- Bakteriologie bei Wasserunters.** (Kyll) 441.
- Bakteriologische Unterss. über die Lissabonner Epidemie von 1894** (Pestana u. Bettencourt) 872.
- Bakterium, infektiöses, im Fleisch** (Basenau) 217.
- Bariumhydroxyd**, Darst. (Höndorf, Becker & Co.) 936*.
- nitrid (Berthelot u. Maignon) 516.
- phosphat (v. Woyczynski) 18.
- Baryt**, Vork. in Gängen des Porphyr v. Teplitz (Laube) 443.
- Basalt des Suc d'Araules** (Gonnard) 1060.
- Basalte** (Bergeat) 883. — in der Lausitz (Hazard) 1013.
- Base, stickstofffreie, jodhaltige** (Farbwerke) 887*.
- Basen, hydroxylierte aromatische** (Nencki) 327. — schwefelhaltige, der Gruppe d. Thiochromogens (Farbwerke) 638*.
- Batterien, voltaische** (Walker) 500*.
- Baumwollfarbstoffe**, siehe: Farbstoffe.
- Baumwollpflanze**, Zus. (Hutchinson und Patterson) 155.
- Beerenwein** (Rösler) 499.
- Behensäure** (Talanzeff) 271.
- Beizenfarbstoffe, grünblaue**, Darst. aus Tetraalkyldiamidobenzhydrolen (Badische Anilin- u. Sodafabr.) 912*.
- Benzäthyl-acethydroxylamin** (Lössen) 563.
- carbäthoxylhydroxylamin (Lössen) 563.
- phthalhydroxylamin (Lössen) 863.
- Benzaldehyd**, Einw. von Natriumäthylat (Stobbe u. Klöppel) 676. — Sulfon (Gerrisse) 88. — Verb. mit Cyanwasserstoff (Utescher) 675. — Verbindungsfähigkeit mit Blaus. (Glücksman) 663. — derivate im tierischen Organismus (Bölow) 158.
- Benzdioxyanthrachinon** (Offermann) 371.
- Benzhydrazid** (Struve) 845.
- Benzhydroxamsäure** (Lössen) 860. — Reaktionen (Hantzsch) 82.
- Benzhydroximsäurechlorid** (Werner und Buss) 687.
- Benzhydrilamin** (Konowaloff) 34.
- Benzidin**, einseitige Diazotierung (Täuber) 753. — senfö (Jaffé) 153.
- Benztolhydroxamsäure** (Lössen) 862.
- Benztrioxyanthrachinon** (Offermann) 375.
- Benzal-aceton** (Claisen) 779. — Einw. von Natriummalonäthylester (Michael) 673. — arabit (Fischer) 196.
- carbonyldiazimin (Curtius u. Dedichen) 842.
- cyanpropionsäureamid (Bechert) 364.
- glucosid (Fischer) 196.
- malonsäureester (Wieliczka) 207. — Einw. von Phenylhydrazin (Wieliczka) 206.
- phenylpyrazolon (v. Rothenburg) 353.
- trimethylenglykol (Fischer) 196.
- Benzenyl-amidothiophenol** (Nägeli) 613.
- amidoximmethyläther (Lössen) 863.
- phenylamidin (Walther) 372.
- phenylamidtolylimidin (v. Pechmann) 285.
- tolylamidphenylimidin (v. Pechmann) 285.
- Benzil-dinitrophenylhydrazon** (Purgotti) 434.
- dioxim (Angeli u. Malagnini) 519.
- hyperoxyd (Werner u. Buss) 687.

- Bensin**, Bldg. bei d. Leuchtgasfabrikation (Bunte) 909.
 — brenner, dochtloser (Barthel) 721.
Benzo-nitril, Synthese (Desgrez) 484.
 — phenon, Abkömmlinge (Stadel) 688.
 — phenondinitrophenylhydrazon (Purgotti) 434.
 — phloroglucintrimethyläther, Synthese (Ciamician u. Silber) 151. 428.
 — resorcin (Komarowsky u. Kostanecki) 362.
Benzoëssäure, Nachweis im Benzonaphtol (Griggi) 925.
 — thionylhydrazon (Klieeisen) 678.
Benzoëlsulfosäure (Offermann) 377.
Benzoin, Einw. der Anilinbasen (Lachowics) 556.
Benzol, Einw. des elektrischen Stromes (Gattermann und Friedrichs) 361. — Konst. (Claus) 203; (Stohmann) 428.
 — azophenoläthylat (Nägeli) 613.
 — azophenyltolylformasyle (v. Pechmann) 284.
 — azotolylphenylformasyl (v. Pechmann) 284.
 — derivate, Verh. gg. naszierendes Brom (Vaubel) 203.
 — diazoamidobenzol (Beckh und Tafel) 747.
 — diazosulfosäure, stereoisomere Salze (Hantzsch) 324.
 — diazosulfosäure Salze, Stereoisomerie (Hantzsch) 741.
 — hydrazine, Synthese (Curtius und Dedichen) 841.
 — kern (Vaubel) 427. 889.
 — sulfamide, naphtylierte (Witt u. Schmidt) 682.
 — sulfamidococain (Einhorn und Faust) 440.
 — syndiaoanilid (Hantzsch) 378.
Benzoyl-aceton, Cuprideriv. (Vaillant) 975.
 — Dicyanhydrin (Carlson) 236.
 — azeisensäuremethyleamid (Nef) 731. — Phenylhydrazonhydrat (Nef) 732.
 — amido-cocain (Einhorn und Faust) 440.
 — — hexahydrohydrozimmtsäure (Bamberger u. Williamson) 212.
 — — pyridin (Marckwald) 44.
 — — valeriansäure (Senfter und Tafel) 747.
 — — xylylanthranilsäure (Kaufmann) 476.
 — anilid (Naegeli) 613.
 — atropin (Schmidt) 953.
 — benzoëssäure, Derivate (Haller u. Guyot) 368.
 — chinin (Wunsch) 558.
 — chloridnikotin (Pinner) 989.
 — cotoïn (Heese) 1041.
 — dekahydrochinolin (Bamberger u. Williamson) 212.
 — egonin (Einhorn u. Willstätter) 762.
Benzoyl-essigäther, Einführung v. Acylen (Bernhard) 1089.
 — formotoluid (Smith) 39.
 — hydrocoton (Ciamician u. Silber) 151. 428.
 — malonsäureäther (Bernhard) 1088.
 — metanikotin (Pinner) 990.
 — nikotinsäure (Philips) 487.
 — oxycrotonsäureäther (Bernhard) 1088.
 — oxyzimmtsäure (Bernhard) 1088.
 — superoxyd (Erlenmeyer jun.) 363.
 — phenyläthylamin (Kann u. Tafel) 746.
 — — hydrazidophosphorsäure (v. Pechmann u. Seeberger) 688.
 — — hydrazin, Einw. v. PCl_5 (v. Pechmann u. Seeberger) 688.
 — — propylamin (Senfter u. Tafel) 746.
 — pinoresinol (Bamberger) 889.
 — pyridincarbonensäure (Rügheimer) 380.
Benzyl-acetat (Banse) 674.
 — amincarbonensäure (Banse) 674.
 — anisaldoxim (Beckmann) 375.
 — arabinosid (Fischer u. Beensch) 759.
 — benzoëssäure, Überführung in Anthranol (Fischer u. Schmidt) 983.
 — cuminaldoxim (Beckmann) 375.
 — glykolyhydrazid (Curtius) 843.
 — homophthalimid (Gabriel und Posner) 755.
 — hydroximsäurechlorid (Werner u. Buss) 687.
 — lakton (Erlenmeyer jun. u. Knight) 677.
 — normethylopiasom (Jacobson) 96.
 — tolyldihydronaphtimidazol (Fischer) 979.
 — triacetonamin (Guareschi) 198.
Benzyliden-aceton, Einw. von Malonester (Vorländer) 470.
 — acetophenon (Schmidt u. Knoevenagel) 660.
 — acetylaceton (Werner u. Knoevenagel) 662.
 — diacetamid, Verh. im tierischen Organismus (Bülow) 158.
 — dibenzoylessigester (Schmidt u. Knoevenagel) 660.
 — diformamid, Verh. im tierischen Organismus (Bülow) 158.
 — diketohydrinden (Wislicenus) 207.
 — dinitrophenylhydrazon (Purgotti) 434.
 — diureid, Verhalten im tierischen Organismus (Bülow) 158.
 — hydrazondiphenylsulfosemicarbasid (Vahle) 207.
 — phenyläthylamin (Kann u. Tafel) 746.
 — pikrylhydrazon (Purgotti) 434.
 — trimethyldihydrochinolin (Ferratini) 787.
Berkefeld-Filter, Leistungsfähigkeit (Jolin) 622.
Bernsteinsäure, Bldg. bei d. alkoholischen Gärung (Effront) 558. — Einw. d. Essigsäureanhydrids (Magnanini und Bentivoglio) 79. — Gärung (Béchamp) 47.
 — Vork. und Bldg. (Blumenthal) 617.

- Bernsteinsäure-äthylenester (Vorländer) 658.
 — diäthylester, Einw. von Natriumäthylat (Stobbe und Kloeppel) 676.
 — ester (Bredt) 639.
 Bernsteinsäuren, disubstituierte (Kirchhoff) 653. — gechlorte (van der Riet) 654.
 Berzeliit (Igelström) 1060.
 Bessemerprozeß, basischer (Thompson) 588.
 Bienenhonig (v. Raumer) 739.
 Bienenhonige, rechtsdrehende (Hefelmann) 584.
 Bienenwachs, Extraktion d. freien Säuren (Marie) 584.
 Bier (Wichmann) 487. — Beurteilung (Regensburger) 132. — mit chlorigem Geruch und Geschmack (Windisch) 394. — Einfl. der Mineralbestandteile d. W. (Readman) 130. — Klärung durch Metallspäne (Aubry) 131. — stickstoffhaltige Bestandteile (Amthor) 131. — Vergärungsgrad (Lintner jun.) 655.
 — bereitung, Rolle der Eiweißkörper (Wahl und Nilson) 499.
 — brauerei, Fortschritte (Lintner jun.) 394. 499.
 — hefe, Einflufs d. Fluorverbb. (Effront) 259.
 — wärze, Kohlehydrate (Lintner jun.) 655. — Oxydation (Petit) 131. 539. — Trennung d. stickstoffhaltigen Verbb. (Schjerning) 179.
 Biere, hefentrübe, Unters. (Will) 615.
 Bild, latentes (Liesegang) 907.
 Billiansäure (Landsteiner) 56.
 Bilirubin, Best. in der Galle (Jolles) 116.
 Bis-acidylhydrazine (Curtius) 843.
 — diazo-benzolanilid (Bamberger) 686.
 — — toluoltoluid (Bamberger) 686.
 — hydrazicarboxyl (Curtius u. Heidenreich) 941.
 Bismarckbraun, Konst. (Vaubel) 747.
 Bismuthum subnitricum (Ausländer) 488.
 Bittermandel-öl, Verbb. mit mehrwertigen Alkoholen (Fischer) 195.
 — wasser (Utescher) 1054.
 Biuretdimethylen (Lilienfeld) 478.
 Blausäure, Best. (Glücksman) 348; Best. in d. offiziellen Wässern (Glücksman) 116. 672. — ein Reagens (v. Miller und Plöchl) 97. — Verbindungsfähigkeit mit Benzaldehyd (Glücksman) 665.
 — vergiftung (Becker) 338.
 Blei, Darst. (Lyte) 501*. — elektrolytische Best. (Thomälen) 667.
 — Fällung durch Blei (Senderens) 22. — kalorimetrische Best. kleinster Mengen (Budden u. Hardy) 625. — Metallurgie (Hannay) 633.
 — acetat (Bornträger) 495. 630.
 — Antimonlegierungen, Wertbest. (Richards) 539.
 — glanz, Behandlung (Macdonald) 304*.
 — lithiumjodid (Bogorodski) 515.
 Blei-salze, basische, Darst. (Lunge u. Lyte) 224*.
 — sulfat, Behandlung für die Anw. als Farbstoff (Wilson und Lundy) 637*. — Darst. (White und Lead Comp. Lim.) 1023*.
 — sulfid, flüchtige Verbb. (Hannay) 192. — Reaktion mit Sulfat (Hannay; Roberts-Austen) 410, (Rose; Jenkins; Armstrong) 411.
 — superoxyd, Darst. (Minor) 412.
 — vergiftung (Pritskow) 337. — chronische durch Puder (Quargnali und Albertoni) 338.
 — weifs, Darst. (de Ferranti und Nood) 501*. — in Öl (Hefelmann) 181.
 — Zinnlegierungen, Wertbest. (Richards) 589. — Umschmelzen (Wiesengrund) 391.
 Bleichen gefärbter Baumwolle (Ogloblin) 540.
 Bleichpulver (Castner) 263*.
 Blödit, Krystallform (Oeann) 1056.
 Blütenhonige (Utescher) 739. — rechtsdrehende (Utescher) 612; (Hefelmann) 656.
 Blut, A bscheidung d. Eiweisses (Cavazzani) 794. — Best. des Harnstoffes (Quinquand) 602. — fermentative Eigenschaften (Berestnow) 560. — Gerinnung (Lilienfeld) 922. — leukämisches (Matthes) 335. — Nachw. mittels Guajak tinktur (Schär) 348. — Vork. von Wasserstoff und von Methan (de Saint-Martin) 330. — Zucker gehalt nach Blutentziehung (Schenk) 561. — zuckerzerstörende Kraft (Spitzer) 954. — Zus. (Wendelstadt u. Bleibtren) 335.
 — eiweifs, Koagulation (Tunnicliffe) 700.
 — serum, bakterizide Bestandteile (Vanghan und Mac Clintock) 156. — Eiweifs-körper (Engel) 155.
 Boden, Einverleibung von Schwefelkohlenstoff (Girard) 171. — Permeabilität für Luft (Wollny) 492. — Stickstoffgehalt nach dem Anbau verschiedener landwirtschaftlicher Kulturgewächse (Rove) 492.
 — analyse, chem. (v. Proskowetz jun.) 173.
 — arten, Phosphorsäurebedürfnis (Märcker) 174.
 Bohne, Proteide (Osborne) 875. 1049.
 Boracite, bromierte (Rousseau und Allaire) 267. — chlorierte (Rousseau u. Allaire) 929.
 Borax, Flüchtigkeit (Waldbott) 268.
 Borfluorid, Einw. auf organ. Verbb. (Gassel) 549.
 Borsäurewerke v. Lardarello (Mason) 513.
 Borneol, metallorganische Verbb. (Perrier) 475.
 Bouvril (Dieterich) 486.
 Brassidinsäure, Oxydation (Joukowsky) 271. — Umwandlung in Isocroka- u. Croka (Saytseff) 271.

Brasilit (Hussak) 444.
 Brechung, atomistische (Ghira) 1.
 Brechungsvermögen metallorgan. Verbb. (Ghira) 1.
 Brechweinstein (Adam) 79.
 Brechweinsteine (Maumené) 191.
 Brennmaterial, gasförmiges (Thwaite und Threlfall) 637*.
 Brennmaterialien (Vivien) 1070. — Best. d. Heizwertes (Brendel) 909.
 Brennstoffe, trockne Destillation (Tichauer) 896.
 Brenskatechin, cyklische Ester (Anschütz und Posth) 944. — Verbb. mit Aldosen (Fischer und Jennings) 85.
 — äthylenäther (Vorländer) 659.
 — chlorphosphin (Knauer) 679.
 — phosphin (Knauer) 679.
 — oxychlorphosphin (Knauer) 679.
 Brenstraubensäure, Bildung (Otto) 26. — Anilid (Bischoff und Walden) 309. — Toluid (Smith) 89; (Bischoff u. Walden) 309.
 Brenzweinsäure, Gärung (Béchamp) 47.
 Brillant-Geranin (Reverdin) 790.
 Brom, Trennung von Chlor (Engel) 110.
 — camphersäureanhydrid, Spaltungsreakt. (Aschan) 690.
 — chinolin (Claus und Reinhard) 211; (Claus und Howitz) 557.
 — mesakonsäure (Loosen u. Gerlach) 818; (Michael und Tissot) 673.
 — mesitylen, Einw. v. Natrium (Jannasch u. Weiler) 777.
 — phenol, Darst. (Merk) 885*.
 — phenoxylessigester (Auwers und Haymann) 943.
 — essigsäure (Auwers und Haymann) 943.
 — propionsäure (Weinig) 652.
 — silbergelatineplatten, Relief (Liesegang) 791.
 — styrol (Liebermann) 875.
 — thiophene, Einw. von Schwefels. (Pöhl u. Schuls) 973.
 — wasserstoff, Nachw. bei Ggw. von Jod (Villiers und Fayolle) 111.
 Bromate, Einw. der Wärme (Cook) 74. 580.
 Brot, asiatisches (Villon) 162. — hygien. Studien (Lehmann) 894; (Wolffin) 895. — Verdaulichkeit (Bigelow u. Hamilton) 795. — verdorbenes (Thal) 1002.
 — untersuchung, polizeiliche (Kohlmann) 463.
 Brunnenwasser, Ätzalkali enthaltendes (Hefelmann) 162.
 Bubonenpest in Hong-Kong (Yersin) 893.
 Buchenholzkreosot, Zus. (Béhal u. Choay) 204. 862.
 Buchholzit (Haefele) 1060.
 Büffelmilch (Meissel) 885; (Pizzi) 848.
 Bürette für Titrierswecke (Erikson) 1061.

Bunsenbrenner (Schall) 402.
 Butter (Mansfeld) 887; (Violette) 817. 933.
 — Änderung durch lange Aufbewahrung (Allen und Moor) 121. — hannöversche, Wassergehalt 712. — Prüfung (Wauters) 816; auf Margarinesusatz (Seyda und Woy) 256. — ranzige (v. Klecki) 165.
 — Ranzigwerden und Säurezahl (v. Klecki) 164. — Unters. (Seiler u. Heuss) 459; (de Bruyn) 668. — auf fremde Fette (Killing) 1065.
 — analyse (de Bruyn) 665.
 — fett, Best. (Chattaway, Pearmain und Moor) 457; d. flüchtigen und unlöslichen Säuren (Beal) 898.
 — kontrolle, polizeiliche (Hefelmann) 592.
 — säure, Löslichkeit (Margulies) 271. — Reduktion durch Bakterien (Kedrowski) 48.
 — — gärung (Béchamp) 214.
 Butylbenzol (Baur) 276. — Nitroprodd. (Baur) 276.
 — naptalin (Baur) 277.
 — toluol, bromiertes (Baur) 277. — Darst. (Baur) 275. — Phenole (Baur) 276.
 — xylol (Baur) 276.
 Butylenglykolnitrit (Bertoni) 553.
 Cäsium, Haloidsalze (Békétóff) 229.
 — oxyd, Einw. von Wasserstoff (Békétóff) 229.
 — sulfat, Krystallographie (Tutton) 228.
 Caffein, siehe: Coffein.
 Calabarbohnen, Alkaloide (Ehrenberg) 439.
 Calabarin (Ehrenberg) 439.
 Calbuco (Knüttel) 880.
 Calcaria carbonica, Unreinheiten (Mylus) 167.
 Calcineter, Anw. zur Best. der officinellen Carbonate (Benoit) 715.
 Calcium, Doppelchloride u. Bromide (Walden) 836.
 — bromid, Hydrate (Curtman) 773.
 — jodid, Hydrate (Curtman) 773.
 — oxalat in Pflanzen (Belzung) 1051.
 — oxyd, Best. im gebrannten Kalk (Stone u. Scheuch) 1019.
 — phosphat, Best. in der Milch (Vaudin) 592. — Darst. (Menkes) 339.
 — plumbat (Kassner) 727.
 — salze, basische (Tassilly) 516.
 Camphen, Einw. v. Schwefels. (Bouchardat u. Lafont) 325.
 Camphenon (Angeli) 209.
 Campher, Konstit. (Bredt) 376. 689. — metallorganische Verbb. (Perrier) 475.
 — Rotationsvermögen (Moreau) 239. — Sulfoderivv. (Kipping u. Pope) 523.
 — chinon (Bishop, Claisen und Sinclair) 867. — Bildg. (Aschan) 93.
 — formel v. Bredt (Aschan) 93.
 — pinakon (Beckmann) 755.

- Campher-säure (Aschan) 94. — Oxydation (Balbiano) 690.
 — — anhydrid, Einw. auf Benzol (Burcker u. Stabli) 589.
 — säuren, isomere (Aschan) 376.
 — sulfochlorid, rechtsdrehendes (Kipping u. Pope) 524.
 Camphocarbonsäure, Oxydation (Aschan) 98.
 Campholsäure, Darst. (Guerbet) 40. — Derivv. (Guerbet) 325. — Salze u. Ester (Guerbet) 40.
 — — anilid (Guerbet) 40.
 Canefeldit (Penfield) 566.
 Cannabis sativa, etiolierte Keimpflanzen (Frankfurt) 704.
 Caprylen, Kondensation (Rossolimo) 611.
 Carbäthoxyisozimmtäther (Bernhard) 1038.
 Carbidkohlenstoff (Schneider) 112.
 Carbodiphenylimide (Schall) 684. — Raum-isomerie (Schall) 1031.
 Carboditolylimide, Raumisomerie (Schall) 1031.
 Carbohydrazimin (Curtius und Dedichen) 842.
 Carbolsäure, desinfizierende Wrkg. (Neumann) 101.
 Carbonate, Best. in Gemischen (Aslanoglou) 815; (Seyler) 958.
 Carboxyäthylacetessigsäure, magnetische Drehung (Perkin) 506.
 Carboxyäthylloxycumarin (Biginelli) 209.
 Carbyloxim (Nef) 732.
 Carbyloximäther (Nef) 735.
 Carminsäure (Schunck und Marchlewski) 1043.
 Carotin (Phisalix) 155.
 Carvacrol, symmetrisches, Synthese (Knoevenagel) 743.
 Carvacrylamin (Wallach u. Schrader) 473.
 Carveol (Baeyer) 437.
 — äther (Wallach) 587.
 Carvol (Wagner) 691. — Derivate (Goldschmidt) 361.
 Carvon (Baeyer) 467; (Wallach) 586. — Oxydationsprodd. (Wallach) 196. — Reduktion (Wallach u. Schrader) 473.
 — gruppe, Terpenone (Baeyer, A.) 435.
 — reihe (Wallach u. Schrader) 472.
 Carvotanacetone (Baeyer) 437.
 Carvoxim (Wallach und Schrader) 473; (Wagner) 691.
 Caryophyllen-alkohol (Wallach u. Tuttle) 474.
 — nitrosat (Wallach u. Tuttle) 474.
 Casein, Verdauungsprodd. (v. Moraczewski) 923.
 Cellulose, Nitrierung (Aktiengesellschaft Dynamit Nobel) 400*.
 Cement, Erhärten (Le Chatelier; Kosmann) 1063. 1064. — geschmolzener (Michaelis; Blomel) 1064. 1065. — Totbrennen (Hewitt; Hauenschild; Höglom) 1065. — Unters. u. Verh. (Zsigmondy) 1063.
 Cemente, Ansehen (Geyer) 1064. — Konstitutionsformel (Erdmenger) 1064. — hydraulische, Prüfung (Stanger und Blount) 122.
 Cementstahl (Behrens u. van Linge) 631.
 Cephaelin (Paul u. Cownley) 624; (Kunze-Krause) 992.
 Cer (Dennis und Magee) 773. — Verh. toxikologische Wrkgg. (Bokorny) 999.
 Cerchlortür (Dennis u. Magee) 773.
 Cerealien, Zus. und Nährstoffbedürfnisse (Joulie) 802.
 Ceresinindustrie (Lach) 960. 1071.
 Cerhydroxyde (Dennis u. Magee) 773.
 Cerasit (Pratt) 767.
 Cetylnitrit (Bertoni) 553.
 Chalkophanit (Penfield u. Kreider) 529.
 Champacöl (Wallach u. Tuttle) 474.
 Chante (Heffter) 565.
 Chelidonium majus, Pharmakochemie (Orlow) 1054.
 Chemie, physikalische, Leistungen u. Ziele (Trevor) 508.
 Chesterkäse (Blades) 164.
 Chicago-Blau 6 B, 4 R u. 2 R (Reverdin) 749.
 Chilesalpetre, Best. d. Stickstoffs (Bredow) 449; (Strohmer) 449.
 Chinaalkaloide, Konst. (Gossmann) 345.
 — Verh. mit Äthyljodid (Skraup) 761.
 Chinäthylin (Grimaux, Laborde u. Bourru) 154.
 Chinaldin, Einw. v. Formaldehyd (Methner) 950. — Kondensation mit Salicyl- u. p-Oxybenzaldehyd (Dzierzowski) 48.
 — Verh. im tierischen Körper (Cohn) 999.
 — alkin (Methner) 950.
 — carbonsäure, Alkylderivv. (Claus und Steinitz) 986.
 Chinamylin (Grimaux, Laborde u. Bourru) 154.
 Chinapräparate (Fletcher) 1024*.
 Chinhydroketopyridin (Sell u. Easterfield) 783.
 Chinin, Doppelsalze, Darst. (Rigand) 154*.
 — Homologe (Grimaux, Laborde und Bourru) 154. — mikrochem. Prüfung (Behrens) 104.
 Chinidin, mikrochem. Prüfung (Behrens) 105.
 Chinolin (Ephraim) 381; (Vanbel) 840. — Darst. (Walter) 212. — Derivv. (Clau u. Reinhard) 211; (Bamberger und Williamson) 212. — Synthese (Kulisch) 253.
 — derivate, Synthese (Niemietowski) 95.
 — Verh. im tierischen Körper (Cohn) 999.
 — säure (Engler) 240.
 — sulfosäuren, Ester u. Betaine (Clau u. Steinitz) 988.
 Chinon-derivate (Hooker u. Wilson) 277.
 — dinitranilid (Leicester) 204.
 — dioxime, Oxydation (Angeli) 521.
 — ditoluid (Leicester) 204.
 — homofluorindin (Leicester) 204.
 — nitrotoluid (Leicester) 204.

- Chinoxime, raumisomere (Kehrmann) 278.
- Chinone, Einw. auf Nitranilin und Nitrotoluidin (Leicester) 203.
- Chinopyridine (Marckwald) 438.
- Chinoxalindicarbonsäure (Hinsberg u. König) 695.
- Chinoxaline, hydrierte (Hinsberg u. König) 695.
- Chinpropylin (Grimaux, Laborde u. Bourru) 154.
- Chlor, Best. in Brom (Erchenbrecher) 980; im Harn (Bödtker) 1017; im Wollfett (Lohmann) 901; (Benedikt) 902. — Darst. (Lyte) 283*. 501*; für Laboratoriumszwecke (Gooch u. Kreider) 511. — in Ggw. v. Schwefel (Darling) 11. — Fabrikation (Brand, A.) 501*. — Nachw. u. quantitative Trennung bei Ggw. v. Jod (Raikow) 1018; von Spuren (Villiers u. Fayolle) 218. — Trennung von Brom (Engel) 110. — Verb. mit Kohlenoxyd (Dyson und Harden) 513. — Vork. im Harn (Petit u. Ferrat) 246.
- acetal (Fritsch) 467; Fritsch u. Schumacher) 468.
- aldehyd (Fritsch u. Schumacher) 468.
- amin-Orange G (Reverdin) 790.
- anthrachinon, Darst. (Farbwerke) 574*.
- calciumlaugen, Aufarbeitung (Lyte, F. M. u. C. H. M.) 542*. — Eigenschaften (Pickering) 141.
- chromsaure Salze (Löwenthal) 230.
- chromsaures Kalium (Herfeldt) 359.
- diisobutylisobutyral (Brochet) 146.
- hydrat, Nachw. (Jaworowski) 219.
- hydrinester, Bildg. (Göttig) 281.
- hydrinnitrit (Bertoni) 553.
- isobutylidenurethan (Brochet) 146.
- magnesiumlaugen, Aufarbeitung (Lyte, F. M. u. C. H. M.) 542*.
- maleinsäure (van der Riet) 654.
- metoxypropan (Haworth u. Perkin jun.) 81.
- methyläther (Favre) 469.
- naphthalinsulfosäure, Darst. (Öhler) 887*.
- phenol, Darst. (Merk) 885*.
- phosphine d. aromatischen Reihe (Michaelis) 678. — d. Phenols u. d. Naphthole (Kunz) 678. — der zweiatomigen Phenole (Knauer) 679.
- propionsäureanilid (Bischoff und Walden) 809.
- wasserstoffsäure, Nachw. (Villiers und Fayolle) 110. 843.
- Chloral-alkoholat (Fritsch) 467.
- coffein 564.
- hydrat, Verh. zu Alkohol (Schär) 584.
- — Verb. mit Coffein (Chem. Fabrik auf Aktien) 503*.
- nitrit (Bertoni) 553.
- Chloroformfrage (Thilo) 563.
- Chlorkupfersäuren (Neumann) 939.
- Chlorophyll (Etard) 480.
- Chloropyromeconsäure (Peratoner u. Leone) 555.
- Cholalsäure (Lassar-Cohn) 525.
- Cholera, bakteriologische Diagnostik (Gruber) 53. — Beziehung d. Kommabacillus (Grimbert) 994. — in der Bukowina (Kluczenko u. Kamen) 49. — Diagnose (Voges) 215; (Bordoni - Uffreduzzi und Abba) 216. — Lebensfähigkeit d. Choleravibrionen (Mandelstamm) 103. — Toxine (Weasbrook) 103. — Unterss. (Metschnikoff) 102.
- bacillen in aeroben u. anaeroben Kulturen (Hellin) 870. — Beziehungen zur Kuhmilch (Hesse) 216. — Biologie (Leo u. Sondermann) 49. — Plattendiagnose (Elsner) 54.
- bakterien (Bordoni-Uffreduzzi u. Abba) 216. — Anaerobiose (Hüppe u. Fajans) 441. — d. Stralauer Rohrw. (Günther) 710. — Verb. in Milch (Weigmann) 700.
- gift, Nachw. beim Menschen (Hüppe) 47.
- immunität (Pfeiffer) 338. — natürliche, chem. Theorie (Henning) 619.
- infektion, intraperitoneale (Voges) 52.
- rotreaktion (Grimbert) 995.
- vibrio (Gruber) 53; (Maassen) 242. — Plattendiagnose (Elsner) 702. — Schwefelwasserstoffbildg. im Hühnerei (Kempner) 871. — Infektiosität (Weibel) 700. — künstliche Veränderung (Metschnikoff) 102.
- vibrionen (Hammerl) 701. — Unterss. an Kaninchen (Isaëff u. Kolle) 994. — Vork. in d. Defekten v. Cholerarekonvaleszenten (Kolle) 890. — Lebensfähigkeit im W. (Mandelstamm) 103.
- Cholesterin (Mauthner u. Suida) 279.
- Cholin (Nothnagel) 314.
- Cholsäure (Landsteiner) 56.
- Chondroit, Zus. (Penfield u. Howe) 63.
- Chrom (Moissan) 408.
- basen, Konst. (Jørgensen) 963.
- eisenlegierungen (de Benneville) 962.
- oxyd, ameisen-saures (Haeussermann) 836.
- säure, Kondensationsprodd. mit Arsensäure (Friedheim u. Mozkín) 19; mit Phosphorsäure (Friedheim u. Mozkín) 20. — verb., Umlagerungen (Recours) 19.
- Cicutaviriosa, giftige Bestandteile (Pohl) 793.
- Cicutoxim (Pohl) 793.
- Cincholoipon (Königs) 213; (Königs und Hoerlin) 761.
- Cinchomeronsäure (Königs) 214.
- Cinchonidin, mikrochem. Prüfung (Behrens) 106.
- Cinchonin, Konst. (v. Miller u. Rohde) 45. — mikrochemische Prüfung (Behrens) 105.
- säuren, substituierte, Alkylderivv. (Claus u. Brandt) 990.
- Cinchotin (Königs u. Hoerlin) 760.
- Cinnamenylcyanakrylsäure (Bechert) 364.

- Cinnamyl-dihydrotrimethylchinolin (Ciamician u. Boeris) 785.
 — jodanilin (Edeleanu u. Zaharia) 208.
 Cinnamyliden-dinitrophenylhydrason (Purgotti) 484.
 — pikrylhydrason (Purgotti) 484.
 Citral, Riechstoffe (Haarmann & Reimer) 184*.
 — reihe, Verbb. (Haarmann & Reimer) 184*.
 Citrazin-amid, Transformationen (Ruhemann) 42.
 — säure (Sell u. Easterfield) 788.
 Citronellon (Haarmann & Reimer) 184*.
 Citronen-öl, Unters. (Barrett) 765.
 — säure, Best. in d. Milch (Vandin) 591.
 — Nachw. (Berg) 628.
 — schale (Clayton) 122.
 Cobragift (Calmette) 158.
 Cocain (Moureu) 845. — Darst. (Liebermann) 382. — jodwasserstoffsäures (Einhorn u. Willstätter) 762. — technische Darst. (Einhorn u. Willstätter) 154. — Zersetzbarkeit u. Nachw. (Glasenap) 220.
 — azodimethylanilin (Einhorn u. Faust) 440.
 — azodiphenylamin (Einhorn u. Faust) 440.
 — azonaphtylamin (Einhorn u. Faust) 440.
 — harnstoff (Einhorn u. Faust) 440.
 — phenylthioharnstoff (Einhorn u. Faust) 440.
 — reihe. Verbb., physiologische Wirkung (Ehrlich u. Einhorn) 332.
 — urethan (Einhorn u. His) 440; (Einhorn u. Faust) 440.
 Cocaïne, substituierte (Einhorn u. His) 439.
 Coffein, Trennung v. Theobromin (Kunze) 179. — Verb. mit Chloralhydrat (Chem. Fabr. auf Aktien) 503*.
 — sulfosäure als Diureticum (Heyl) 338.
 Colchicin, Rk. (Barillot) 114.
 Collidin (Könige) 214.
 Columbia-Schwarz 2 B (Reverdin) 790.
 Comensäure, Synthese (Peratoner u. Leone) 555.
 Conhydrin (Engler u. Kronstein) 241.
 Coniin (Engler und Bauer) 241; (Wolfenstein) 764.
 Coniumalkaloide (Wolfenstein) 762.
 Convolvulin (Taverne) 759.
 — olsäure (Taverne) 760.
 — säure (Taverne) 760.
 Cordoquelle, Harzburger, Einfluss auf den Stoffwechsel (Katz) 1000.
 Cotoin (Hesse) 1041. — Konst. (Ciamician u. Silber) 97.
 Cotorinde (Hesse) 1041.
 Cremor tartari, Ersatzmittel (Wadman) 162.
 Creosolkobaltdiamminkobaltnitrit (Jörgensen) 963.
 Cruixloma (Knüttel) 880.
 Cubebin (Angeli u. Mole) 745.
 Cumarhydrin (Hesse) 1041.
 Cumarincarbonsäure (Bechert) 365.
 Cumarine, carboxylierte (Biginelli) 209.
 Cumarone, Spektrochemie (Gennari) 309.
 Cumazon, Derivv. (Paal u. Vanvolxem) 781.
 Cuminylpyridin (Rügheimer) 380.
 Cumolsulfosäure (Renard) 362.
 Cumothiazoderivate, Synthesen (Paal und Commerell) 781.
 Cumylbenzaloxim (Beckmann) 375.
 Cuprein (Grimaux, Laborde u. Bourru) 154.
 Cyan-amidobenzylalkohol (Banse) 674.
 — benzyl-alkohol (Banse) 675.
 — — cyanid, dimolekulares (Damerow) 696.
 — — dimethylhomophthalimid (Gabriel u. Posner) 754.
 — bernsteinsäureester, neue Derivate (Barthe) 79.
 — cumarin (Bechert) 364.
 — diphenylmethan (Fischer u. Schmidt) 933.
 — essigester, neue Derivate (Barthe) 79.
 — Synthesen (Klobb) 363.
 — flamme (Smithells u. Dent) 76.
 — glutarsäureester (Barthe) 79.
 — isonitroso-acetamid (Nef) 734.
 — — acetylhydroxamsäure (Nef) 734.
 — isopropylphenyltriazol (Widman) 433.
 — nitrobenzylalkohol (Banse) 674.
 — phenylpseudostyryl (Guaracchi) 211.
 — toluol, Abkömmlinge (Banse) 674.
 — verb., Umwandlung im Tierkörper (Pascheles) 797.
 Cyanide, Kondensation mit Aldehyden (Bechert) 364.
 Cyanide, metallische, Einw. d. Pikrina u. Pikrate (Varet) 841.
 Cyklische Verbb., Oxydation (Wagner) 257.
 691.
 Cyklo-linaloolen (Semmler) 765.
 — hexanon (Looft) 200.
 — pentanon (Looft) 199.
 Oymol (Barbier u. Bouveault) 204; (Wallach) 588.
 — hexahydrat (Renard) 362.
 Cynnaml-toluidin (Edeleanu und Zaharia) 208.
 — xylidin (Edeleanu u. Zaharia) 208.
 Cystin, Best. im Harn (Borissow) 300.
 Cytisin, identisch mit Sophorin (Plügge) 920; mit Ulexin (Parthel) 933.
 Dacite (Bergeat) 882.
 Dämonium (Rowland) 517.
 Dampfdichte, Best. (Schall) 401.
 Darapskit, Krystallform (Osann) 1056.
 Darmsülz (Schmitz) 248. 249.
 Dattelweine (Maitre) 906.
 Deakonprozels, krystallisierte Verbindungen (Arzruni u. Schütz) 1057.
 Deckenbasalte in d. Lausitz (Hasard) 1011.
 Degras (Bush) 541.
 Dehydrocholsäure (Landsteiner) 56.
 Dehydro-cinchen (Könige) 214.
 — schleimsäure (Hill u. Sawyer) 233.

- Dekahydro-chinolin** (Bamberger u. William-son) 212.
- — methyleurethan (Bamberger und Williamson) 218.
- Desinfektion durch Elektrizität** (Lambert) 383. — mit Formaldehyd (Cambier und Brochet) 857.
- apparat (Martensen) 884.
- wirkung der überschwefelsauren Salze (Wacker) 878.
- Desmotropie** (Knorr) 425.
- Desoxy-anisoin** (Wiechell) 472.
- benzoin-benzylidenacetophenon (Schmidt u. Knoevenagel) 660; (Werner u. Knoevenagel) 662.
- — cinnamylanisol (Vieth und Knoevenagel) 661.
- fulminursäure (Nef) 734.
- phenetoin (Wiechell) 472.
- toluin (Buttenberg) 472.
- — oxim (Buttenberg) 472.
- Destillationsapparat** (Barillot) 1025.
- Diabetes** (Bohland) 890; (Weintraud) 891.
- Diacet-phenetidid**, Darst. (Bistrzycki und Ulfers) 508*.
- säure, Ausscheidung bei Diabetes (Weintraud) 891.
- Diacetyl-benzol** (Ingle) 777.
- diamidodibrombenzol, Krystallform (Beckenkamp) 1033.
- dioxytetraphenyläthan (Buttenberg) 471.
- gallussäure (Sisley) 153.
- glycerinsäure, Drehungsvermögen der Äther (Frankland u. Mac Gregor) 403. — Molekularablenkung d. Äther (Frankland u. Mac Gregor) 404. 577.
- traubensäurenitril (Pollak) 737.
- weinsäuredianilid (Bischoff u. Walden) 312.
- Diacidanilide** (Tassinari) 208.
- Diäthoxy-phenyl-naphthylendiamin** (Witt u. Buntrock) 681.
- stilben (Wiechell) 472.
- tolan (Wiechell) 472.
- Diäthoxyphenyl-naphthylstilbazoniumchlorid** (Witt u. Buntrock) 681.
- Diäthyl-aceton** (Claisen) 779.
- amidobenzoylbenzoesäure (Haller und Guyot) 429. 430.
- anilinphthalen (Haller u. Guyot) 430.
- brenzkatechin (Heinisch) 281.
- keton (Claisen) 779.
- methylselenin (Carrara) 417.
- protokatechussäure, trockene Dest. des Kalksalzes (Heinisch) 281.
- resacetophenon (Wechsler) 87.
- selenetin (Carrara) 416.
- trimethyltrimethylentrisulfon (Lomnitz) 275.
- Diamant v. Wisconsin** (Kunz) 810.
- Diamid**, giftige Wirkung (Borissow) 250. — Metaldoppelsalze (Curtius u. Schrader) 884.
- Diamido-akridon**, symmetrisches (Schöpf) 756.
- base, Darst. (Thompson u. Moore) 304*.
- benzophenon (Gattermann u. Rädt) 745.
- dibenzimidazol, Darst. (Gallinek) 350*.
- dibenzylpyridin (Rügheimer) 380.
- dioxyditolylmethan, Darst. (Leonhardt & Co.) 640*.
- diphenylmethan (Eberhardt u. Welter) 870; (Schöpf) 738; (Gattermann und Rädt) 744.
- — sulfon (Stein) 945.
- ditolylmethan (Eberhardt u. Welter) 870.
- nikotinsäure (Marckwald) 45.
- perbrommethylcyanidin (Broche) 552.
- phenyl-disulfid, Darst. (Hofmann) 976.
- — tolylmethan (Eberhardt und Welter) 371.
- propionsäure (Klebs) 233.
- propyl-sulfon (Lehmann) 674.
- — sulfoxyd (Lehmann) 673.
- veratrol (Heinisch) 281.
- Diamine** (Fischer) 978. — aromatische, Oxydation (Fischer u. Jonas) 980.
- Diaminohexan** (Noyes u. Ballard) 37.
- Diammonium**, Metaldoppelsalze (Curtius u. Schrader) 884.
- Diamylformal** (Favre) 469.
- Dianilin-phosphinsäure** (Michaelis und Schulze) 679.
- bernsteinsäure (Vorländer) 272.
- oxychlorphosphin (Michaelis u. Schulze) 679.
- toluidinphosphin (Michaelis u. Schulze) 679.
- Dianisidin**, Kondensation mit Formaldehyd (Durand, Huguenin & Co.) 350*.
- Dianisyl-dichloräthan** (Wiechell) 472.
- monochloräthylen (Wiechell) 472.
- oxyäthan (Wiechell) 472.
- Diastase** (Egoroff) 868. — Einw. auf Stärke (Lintner u. Düll) 864.
- Diazo-acetylmethan** (Angeli) 776.
- amido-azoxybenzol (Pawlewski) 237.
- — benzol (Beckh u. Tafel) 741.
- — diazodihydroxybenzol (Pawlewski) 237.
- — verb., stereoisomere (Hantzsch) 372; (Bamberger) 686.
- benzol-chlorid (Vaubel) 208.
- — kaliumsulfid (Claus) 557.
- — perbromid (Bamberger) 38.
- — säure (Bamberger) 38. — Konst. (Hantzsch) 324; (Bamberger) 749.
- — sulfosäure als Reagens bei d. Trinkwasserunters. (Couvée) 930.
- methan (v. Pechmann) 418.
- verb. (Bamberger) 38. 373. — Stereoisomerie (Hantzsch) 320; (Bamberger) 685.
- Dibenzal-dulcit** (Fischer) 196.
- erythrit (Fischer) 196.
- Dibenzoyl-cotoin** (Hesse) 1041.
- diamid, giftige Wirkung (Borissow) 250.

- Dibenzoyl-diamidopropionsäure (Klebs) 234.
 — hydrazin (Struve) 845.
 — oxalendiamidoxim (Holleman) 551.
 — phloroglucintrimethyläther (Ciamician u. Silber) 151.
 — pyridin (Rügheimer) 380.
 — carbonsäure (Rügheimer) 380.
 — weinsäure-anhydrid (Freundler) 85.
 — — naphtalid (Bischoff u. Walden) 313.
 Dibenzyl-keton (Claisen) 779. — Einw. v. Oxaläther (Claisen) 36.
 — oxalylmonocarbonsäurelaktone (Volhard) 946.
 — tricarbonsäureimid (Gabriel u. Posner) 754.
 Dibernsteinsäurediäthylenester (Vorländer) 658.
 Dibrom-chinolin (Claus u. Ammelburg) 381.
 — isovaleriansäure (Ariff) 653.
 — nitrophenol und Monochloressigester (Auwers u. Haymann) 942.
 Dibutylbenzol (Baur) 276.
 Dicampholyl (Guerbet) 40. 326.
 Dicarbintetracarbonsäureester (Wislicenus) 207.
 Dichlor-acetal (Fritsch) 467. — Kondensation mit Anisol u. Phenetol (Wiechell) 472; mit Benzol u. Toluol (Buttenberg) 471.
 — acetone (Fritsch) 468.
 — äther (Fritsch u. Schumacher) 468.
 — aldehydalkoholat (Fritsch) 467.
 — dimethylbernsteinsäure (Otto) 26.
 — hydrinnitrit (Bertoni) 553.
 Dichte (Nisius) 647.
 Dicinnamylweinsäureanhydrid (Freundler) 85.
 Dicotoin (Hesse) 1041.
 Dicumylpyridin (Rügheimer) 380.
 Dicyan, Giftwirkung (Loew u. Tsukamoto) 159.
 — äthoxybutenylbenzol (Damerow) 696.
 — diphenylmethan (Schöpf) 738.
 — isobutyrylphenylhydrazin (Widman) 433.
 — methoxybutenylbenzol (Damerow) 696.
 Dielektrizitätskonstante (Thwing) 189.
 Dietzeit, Krystallform (Osann) 1056.
 Diffusion (Lehmann) 190. — von Gasen in W. (Hoppe-Seyler) 227.
 Diformyläthanhydrazoäthan (Harries) 785.
 Digitogenin, Derivv. (Kiliani u. Bazlen) 758.
 Digitogensäure (Kiliani u. Bazlen) 758.
 Digitsäure (Kiliani u. Bazlen) 758.
 Diglutarsäure (Sell u. Easterfield) 788.
 Diharnstoff (Fischer und Hunsalz) 684; (Curtius u. Heidenreich) 941.
 Dihydro-carveol (Wallach) 588.
 — carvon (Baeyer) 437; (Wallach und Schrader) 473. 474.
 — chinolin (Ferratini) 786.
 — cinchen (Königs) 214; (Königs u. Hoerlin) 781.
 — cymole (Wagner) 287.
 — dimethylakridin (Kaufmann) 476.
 Dihydro-eucarvon (Baeyer) 437.
 — naphtholin (Reisert) 695.
 — phenonaphthakridin (Schöpf) 985.
 — resorcin (Knoevenagel) 743.
 — trimethylchinolin (Ciamician u. Boeris) 785.
 Dihydrogenisation (Einhorn u. Willstätter) 366.
 Dihydrolutindicarbonsäurediäthylester (Klages u. Knoevenagel) 663.
 Dihydroxamsäuren, Rk. (Lossen) 153.
 Diiso-butyl-cinchonin (Vial) 328.
 — — formal (Favre) 469.
 — eugenolacetophenon (Einhorn und von Hofe) 752.
 — nitroacetondicarbonsäureäther, Hyperoxyd (Angeli) 521.
 — safröl (Angeli u. Mole) 745.
 Dijodbenzol, Jodoso- u. Jodverbindungen (Willgerodt) 237.
 Dijodosobenzol (Willgerodt) 237.
 Diketo-cyklohexan, Derivv. (Knoevenagel) 743.
 — hydriden (Wislicenus) 376.
 — tetrahydronaphtalin (Zincke u. Schmidt) 984.
 Diketone (Knoevenagel) 659.
 Dimesityl (Jannasch u. Weiler) 777.
 Dimeth-akrylsäure (Weinig) 653.
 — oxystilben (Wiechell) 472.
 — oxytolan (Wiechell) 472.
 Dimethyl-acetyl-aceton, magnetische Drehung (Perkin) 506.
 — — carbopyrrolsäure (Zanetti u. Levi) 420.
 — — pyrröl (Zanetti u. Levi) 420.
 — — carbonsäure (Zanetti u. Levi) 420.
 — adipinsäuren, neue Darst. (Kitzing) 232.
 — äthoxy-amidodiphenylamin (Jacobson u. Piepenbrink) 981.
 — — diamidodiphenyl (Jacobson u. Piepenbrink) 981.
 — — akridin (Kaufmann) 476.
 — — akridon (Locher) 476; (Kaufmann) 476.
 — akrylsäure (Massot) 27.
 — amido-benzoesäure, Reduktion (Einhorn u. Meyenberg) 974.
 — — benzoylbenzoesäure (Haller u. Guyot) 429.
 — — diphenylphtalid (Haller u. Guyot) 368.
 — — phenylanthranol (Haller u. Guyot) 368.
 — — triphenylmethanorthocarbonsäure (Haller u. Guyot) 368.
 — — anilinphtalein (Haller u. Guyot) 430.
 — — arsin (Palmer) 80.
 — — coniin (Ladenburg, Mugdan u. Brastovitz) 477.
 — — cyanbernsteinsäureester (Barthe) 79.
 — — dicarboxäthylketoheren (Klages und Knoevenagel) 663.
 — — dicarboxyladipinsäure (Kitzing) 232.
 — — formal (Favre) 469.
 — — gentisinchlorid (Baumann und Fränkel) 975.

- Dimethyl-glykokoll (Eschweiler) 199.
 — homogentinsäure (Baumann u. Fränkel) 975.
 — homophthalimid (Gabriel u. Posner) 754.
 — malonsäureester (Bredt) 689.
 — oximidooktansäure (Baeyer u. Manasse) 326.
 — phenylpropylamin (Senfter u. Tafel) 746.
 — pinoresinol (Bamberger) 889.
 — piperidin (Ladenburg, Mugdan und Brzostowicz) 478.
 — piperidin (Ladenburg, Mugdan und Brzostowicz) 477.
 — pyrazol (Knorr) 426.
 — — carbonsäureester (Rosengarten) 431.
 — pyrazolon (Knorr) 431.
 — pyridin (Loof) 200.
 — pyrogallol (Arnstein) 282.
 — pyrrolidin (Ladenburg, Mugdan und Brzostowicz) 477.
 — pyrrolidon (Senfter u. Tafel) 747.
 — resacetophenon (Gregor) 748.
 — stilben (Buttenberg) 472.
 — tolan (Buttenberg) 472.
 Dinaphtholphosphinsäure (Kunz) 679.
 Dinaphthoxylessigsäure (Auwers und Haymann) 943.
 Dinaphthyl-phenylendiamin, Darst. (Dahl & Co.) 264*.
 — selenid (Krafft u. Lyons) 369.
 Dinikotinsäure (Rügheimer) 880.
 Dinitro-äthansilber (Nef) 730.
 — benzildioximhyperoxyde (Werner) 944.
 — benzole (de Bruyn) 553.
 — benzophenon (Gattermann u. Rüdte) 745.
 — benzylelessigsäure (Reissert) 694.
 — butyltoluol (Baur) 277.
 — citrazinsäure (Sell u. Easterfield) 784.
 — diazo-amido-benzol (Meldola und Streatfield) 685. — Reduktion (Pawlewski) 237.
 — — — imid (Curtius und Dedichen) 842.
 — diphenyl-methan (Schöpf) 737; (Gattermann u. Rüdte) 744.
 — — sulfosemicarbazid (Purgotti) 434.
 — phenetol (de Bruyn u. van Leent) 553.
 — phenol (de Bruyn u. van Leent) 554.
 — phenyl-hydrazin (Purgotti) 433.
 — — hydrazon (Purgotti) 434.
 — — tolylmethan (Gattermann u. Rüdte) 745.
 — toluole (Haeussermann u. Grell) 675.
 — triamminkobaltsalze (Jörgensen) 964.
 Diopside v. Zöptau (Graber) 876.
 Dioxäthylbenzol (Ingle) 777.
 Dioxalylhydrazin (Curtius) 843.
 Dioxime (Angeli u. Malagnini) 519.
 Dioxobernsteinsäureester, Abbau (Anschütz u. Pauly) 25.
 Dioxy-benzophenon (Komarowsky u. Kostanek) 362.
 — benzylamin (Paal u. Seuninger) 371.
 — dinaphthylmethan (Manasse) 778.
 Dioxy-diphenylmethan (Eberhardt u. Welter) 371.
 — ditolylmethan (Eberhardt u. Welter) 371.
 — isopropylglutarsäure (Wagner) 691.
 — naphthalindisulfosäure (Dressel u. Kothe) 693.
 — naphthalindisulfosäure, Darst. (Cassella & Co.) 544*.
 — naphthalinsulfosäure, Darst. (Cassella & Co.) 574*.
 — phenylpropionsäure (Allein u. Gaud) 776.
 — tetraphenyläthan (Buttenberg) 471.
 — thiazoleessigsäure (Tambach) 664.
 — tolunitril (Banse) 674.
 — weinsäure (Witt u. v. Helmolt) 681.
 Dipenten (Wagner) 691.
 — tetrabromid, Zers. (Wallach) 586.
 Diphenetyl-dichloräthan (Wiechell) 472.
 — monochloräthylen (Wiechell) 472.
 — oxyäthan (Wiechell) 472.
 Diphenole (Haeussermann und Teichmann) 688.
 Diphenoxylessigsäure (Auwers und Haymann) 942.
 Diphenyl-acetaldehyd (Fritsch) 471; (Buttenberg) 471.
 — acetyl-tartrate (Freundler) 86.
 — — weinsäureanhydrid (Freundler) 85.
 — äthylloxamid (Kann u. Tafel) 746.
 — carbonsäure (Rassow) 1035.
 — dipiperidylidithioharnstoff (Jaffé) 154.
 — ester, thiokohlsaurer (Eckenroth und Kock) 40.
 — indole (Lachowicz) 556.
 — ketipin-amidnitrilsulfosäure (Volhard u. Henke) 948.
 — — säure (Volhard) 946.
 — — — amidnitril (Volhard u. Henke) 948.
 — — — dinitril, Derivate (Volhard und Henke) 948.
 — methan (Konowaloff) 33. — Abkömmlinge (Staedel) 688. — gefärbte und ungefärbte Derivate (Rosenstiehl) 89. — Sulfon (Genvresse) 88.
 — — azonaphthol (Fischer u. Schmidt) 982.
 — — derivat durch elektrolytische Reduktion von p-Nitrotoluol (Farbenfabriken) 574*.
 — — dicarbonsäure (Schöpf) 738.
 — methylsäure (Graebe u. Räteanu) 475.
 — naphthylmethanfarbstoffsulfosäure, Darst. (Farbenfabriken) 576*.
 — phenanthrolin (Doebner u. Ferber) 590.
 — — dicarbonsäure (Doebner u. Ferber) 590.
 — propionylweinsäureanhydrid (Freundler) 85.
 — selenid (Krafft u. Lyons) 369. 370.
 — semicarbazid, Deriv. (Vahle) 207.
 — sulfid (Krafft u. Lyons) 370.
 — tellurid (Krafft u. Lyons) 369.
 — thiocarbonat (Eckenroth u. Kock) 40.
 — thiohydantoinessigsäure (Tambach) 664.

- Diphenyl-toluindol (Lachowicz) 556.
 — triketopentamethylen (Claisen) 36.
 — vinyläther (Buttenberg) 471.
 Diphenylen - diamyldithioharnstoff (Jaffé) 154.
 — diisopropylthioharnstoff (Jaffé) 154.
 — dimethyldiphenylthioharnstoff (Jaffé) 154.
 — diphenyldithioharnstoff (Jaffé) 154.
 — ditolyldithioharnstoff (Jaffé) 154.
 — monoamyldithioharnstoff (Jaffé) 154.
 — tetraisobutyldithioharnstoff (Jaffé) 154.
 — tetramyldithioharnstoff (Jaffé) 154.
 Diphtalimidopropylsulfid (Lehmann) 678.
 Diphtherie (Aronson) 48; (Roux u. Martin) 892. — Behandlung mit Antitoxinen (Smirnow) 892.
 — antitoxin 564; (Aronson) 48. — Anw. (Ehrlich u. Kossel) 1000.
 — infektion, Rolle d. Leukocyten (Gabritschewsky) 1002.
 Diplobacillus pneumoniae (Ury) 293.
 Dipropionylecyanbenzylcyanid (Damerow) 696.
 Dipropyl-acetamid (Chancel) 417.
 — formal (Favre) 469.
 Disazofarbstoffe aus Amidonaphtoldisulfosäure (Cassella & Co.) 349*. — aus Amidonaphtolaulfos, Darst. (Badische Anilin- u. Sodafabrik) 543*. — blaue, aus α, α_2 -Naphtylendiamin (Badische Anilin- und Sodafabrik) 544*. — der Kongogruppe, Darst. (Kinkelberger & Co.) 351*. — Erzeugung auf der Faser (Farbenfabriken) 351*. 352*. — grünblaue bis grüne (Farbenfabriken) 576*. — primäre, mit m-Phenylendiamindisulfosäure (Badische Anilin- u. Sodafabrik) 572*. — schwarze, d. Kongogruppe aus Dioxynaphtoëmonosulfosäure (Ges. f. chem. Ind.) 639*. — sekundäre, aus p-Amidobenzolazo- α -amidonaphtalin, Darst. (Aktiengesellschaft f. Anilinfabr.) 264*.
 Disbenzoylphenylhydrazidphosphorsäure (v. Pechmann u. Seeberger) 683.
 Dissociation, elektrische (Tanatar) 827. — von Flüssigkeitsmolekülen (Ramsay) 832. — des W. (Nernst) 7.
 Dissociationstheorie d. Lsgg. (Schlamp) 189.
 Distyrolsulfosäure (Lange) 87.
 Dithienyle (Auwers u. Bredt) 316.
 Dithio-benzoylaceton (Vaillant) 976.
 — urazol (Fround) 237.
 Ditoluidin-oxychlorphosphin (Michaelis u. Schulze) 679.
 — phosphinsäure (Michaelis u. Schulze) 679.
 Ditoluyweinsäureanhydrid (Freundler) 85.
 Ditolyldichloräthan (Buttenberg) 472.
 — formamidin (Smith) 39.
 — harnstoff (Paal u. Vanvolxem) 781.
 — imide (Schall) 684.
 — monochloräthylen (Buttenberg) 472.
 — oxyäthan (Buttenberg) 472.
 Divinylbenzol (Ingle) 777.
 Dixylpyridin (Rügheimer) 380.
 Drehung, magnetische (Perkin) 506.
 Drehungsvermögen aktiver Körper (Landolt) 5.
 Drogen, Wertbest. (Schwickerath) 302.
 Düngemittel, phosphorsäurereiches (Bartz) 911*.
 Düngungs-kosten (Müller) 491.
 — versuche zu Futterrüben (v. Proskowetz jun.) 173. — zu Hafer (v. Liebenberg) 172.
 Duranametall (Dürre) 270.
 Dysenterie, akute (Arnaud) 620.
 Egonin (Moureu) 845.
 — alkylester, Darst. (Farbwerke) 883*.
 Echt-Benzo-Grau (Reverdin) 790.
 — Neugrau (Reverdin) 790.
 Edestin (Osborne u. Voorhees) 524.
 Eichenholzkreosot, Zus. (Béhal u. Choay) 204. 362.
 Eieralbumin, Peptonsalze (Paal) 329. — Koagulation (Tunncliffe) 708.
 Einsalzen, Einfluss auf d. Prodd. (Poehl) 1053.
 Eisen, altes schottisches (Dougal) 409. 583.
 — Best. des C 255; (Lunge u. Lwoff) 450; in Erzen, Schlacken etc. (v. Jüptner) 815. — elektrolytische Best. (Thomalen) 667. — kolorimetrische Best. kleinster Mengen (Budden und Hardy) 625. — Legierungen mit Molybdän, Wolfram u. Chrom (de Benneville) 962. — Reinigung für Gießereizwecke (Cochrane u. Taylor) 636*. — Umwandlung beim Härten (Charpy) 77.
 — analyse, Titerstellung von Kaliumpermanganat (Roberts) 854.
 — bromür, Hydrate (Volkmann) 610.
 — chlorid, Reduktionsgeschwindigkeit durch Zinnchlorür (Kahlenberg) 76.
 — chlorür (Sabatier) 192.
 — eiweißpräparate (de Groot) 339.
 — erze, titanreiche, Analyse 411.
 — glanz beim Deakonprozess (Arzruni u. Schütz) 1057.
 — jodür, Hydrate (Volkmann) 610.
 — kies, nickelhaltiger (Walker) 63.
 — maltose (Evers & Co.) 184*.
 — oxyd, Darst. (Lunge u. Lyte) 262*.
 — — farben, Darst. (Pataky, H. und W.) 984*. 960*.
 — oxydul, Best. in Silikaten (Pratt) 535.
 — phosphat, analyt. Eigensch. (Dennis u. Cushman) 449.
 — phosphid, analyt. Eigensch. (Dennis u. Cushman) 449.
 Eiter, fermentative Eigenschaften (Berestnew) 560.
 Eiweiß, Abscheidung aus dem Blute (Cavazzani) 794. — aschefreies (Bülow) 1042.
 — Bes. im Harn (Böfeler) 456; neben Pepton (Beckmann) 898. — Ersatz durch

- Leimstoffe (Munk) 1051. — Fäulnis im Darne (Schmitz) 248. — Koagulation (Tunnicliffe) 708. — Peptonsalze (Paal) 329.
- Eiweiß-arten, Unterscheidung (Bogomolow) 855.
- körner des Blutserums, fraktionierte Fällung (Engel) 155. — Einfluss auf Glykogenlösungen (Schwiening) 1046. — Verbrennung im Organismus (Matignon) 148.
- stoffe, Oxydation mit Kaliumpermanganat (Bondzynski u. Zoja) 46. — pflanzliche (Palladin) 291.
- umsatz d. Menschen (Kayser) 58.
- Elaidsäure, Umwandlung in Isoöl u. Öls. (Lebedeff) 271.
- Elektrode, lichtempfindl. (Luggin) 358.
- Elektrolyse geschmolzener Salze (Vautin) 125. — Grenzen (Berthelot) 647. — Grundgesetz (Wiedeburg) 1.
- Elektrolyte, Diffusionsfähigkeit (Kawalki) 140.
- Elektrolytische Apparate (Hargreaves) 500*. — (Castner) 500*.
- Trennungen (Smith u. Spencer) 297.
- Elektrostriktion durch freie Ionen (Drude u. Nernst) 828.
- Element, galvanisches, mit Legierungen (Laurie) 265; mit Magnesium (Warren) 827. — neues gasförmiges, in d. Atmosphäre (Rayleigh und Ramsay; Dewar) 645; (Dewar) 725.
- Emetin (Paul und Cowaley) 624; (Kunz-Krause) 764. 992.
- Enargit, Krystallformen (Pirsson) 62.
- Energie, mechanische, Umwandlung in chem. (Lea) 187; (Lea; Spring) 577.
- Enolformen (Brühl) 648.
- Enolisierte Formen (Brühl) 648.
- Entfettungskuren (v. Noorden u. Dapper) 338.
- Entropie (Berthelot) 226.
- Entstehungszustand (Andrews) 829.
- Entwickler, neue Klasse (Lumière, Gebr. u. Seyewetz) 907.
- Entwicklung des latenten Bildes durch alkalische Hyperoxyde (Le Roy) 824.
- Enzyme (Fermi u. Pernossi) 698. — Wrkg. (Fischer) 1044.
- Epiäthylin (Peraktoner) 549.
- Epichlorhydrin, polymeres (Paternò und Oliveri) 27.
- Erbium (Rowland) 517.
- Erbsen, Stickstoffnahrung (Prove) 155.
- Erden, seltene, Trennung (Rowland) 516; (Crookes) 668.
- Erdöl, Säurebildung (Zaloziecki) 811. — terpenartige Kohlenwasserstoffe (Zaloziecki) 530. 811. — im Trentonkalksteine (Mühlhäuser) 70.
- Erdöl, siehe: Petroleum.
- Ergrünen der Pflanzen (Reinke, J.) 481.
- Ernährungslehre (Munk) 1051.
- Erstarrungspunkt verschiedener Gemische v. Alkohol u. W. (Pictet) 1030.
- Erstarrungspunkte isomorpher Mischungen (Garelli) 771.
- Eruksäure, Einw. v. NaHSO_4 und SO_2 (Saytzeff, M. C. und A.) 271. — Konst. (Saytzeff) 272.
- Eruptivgesteine der Republik Guatemala (Bergeat) 881. — Systematik (Lang) 69.
- Erythrodextrin (Lintner jun.) 427. 655. — Darst. (Zulkowski u. Franz) 918.
- Erze, goldhaltige, Analyse (Cotton) 345.
- Eselmilch (Meissl) 385.
- Eseramin (Ehrenberg) 489.
- Eseridin (Ehrenberg) 489.
- Eserolin (Ehrenberg) 489.
- Esenteer (Adolph) 817.
- Essig (Bersch) 486.
- Essigsäure, Löslichkeit (Margulies) 271. — probe (Chattaway, Pearmain und Moor) 457.
- Ester aus Phenolen u. halogensubstituierten Fettsäuren (Dzierzowski) 428.
- bildung aromatischer Säuren (Meyer u. Sudborough) 280.
- Etna (Knüttel) 880. — Eruption d. Jahre 1892 (Baltzer) 445.
- Eucarvon (Baeyer) 437.
- Eugenol (Einhorn und Frey) 751. — Umwandlung v. Isoeugenol (Tiemann) 751.
- Eugenyl-äther, Darst. (Farbwerke) 183*.
- phenyläther, Darst. (Farbwerke) 183*.
- Eurhodin, ein am Stickstoff alkyliertes, Darst. (Witt) 824*.
- reihe, Deriv. (Lauth) 89.
- Euxanthon, Konst. (v. Kostanecki) 878.
- Expirationsluft, Giftigkeit (Ben) 58; (Brown-Séquard u. d'Arsonval; Lübbert u. Peters) 794.
- Explosive Mischung, neue (Angeli) 397. 500.
- Extrakte, narkotische, Wertbest. (Beckurts) 671.
- Extraktionsapparat, Extraktionshülsen (Schleicher u. Schüll) 641. — für Fette (Milone) 642.
- Extraktionshülsen für d. Ätherextraktionsapparat (Schleicher u. Schüll) 641.
- Fällung, fraktionierte (Paul) 13.
- Fällungsapparat (Fassbender und Engels) 913.
- Fälschung v. Milch (L'Hôte) 253.
- Fälschungen in Belgien 252; (de Molinari) 1004. — in Deutschland (Lange) 851. — in England (Kommission der Gemeindevertretungen; Thomas, H. B.) 487. — in Holland (Lam) 252. 852 (Schols u. Schöpp) 1005. — d. menschlichen Nahrungs- u. Genussmittel, Nachw. (Niemann) 713. — in d. Schweiz (Schaffner) 712; (Laubi) 852; (Bertschinger) 853. — in Uruguay (Felippone, Fl.) 488. —

- in den Vereinigten Staaten 252. — verschiedene (Van Hamel Roos) 253; (Rochard) 852.
- Farben von baumwollenen Geweben und Garnen (Hay u. Park) 304*.
- Färbeprozess, Theorie (Cross und Bevan) 132; (Dahte) 789; (v. Georgievics) 823.
- Fäulnis im Darne (Schmitz) 249.
- Farbe von Salzen in Lag. (Kastle) 11. — weiße, aus Schwefelzink und schwefels. Kalk (Steinau) 400*.
- Farben, Einw. d. Lichtes (Thorpe, Hummel, Perkin, Russell, Abney, Stroud u. Meldola) 906.
- Farbenbeize (Brode) 936*.
- Farbstoff, basischer, d. Pyrongruppe, Darst. (Leonhardt & Co.) 640*. — blauer, basischer, Darst. (Leonhardt & Co.) 720*. — blauer, aus Tetraphenyltetramidodinaptylmethan (Dahl & Co.) 574*. — blauer beizenfärbender, der Anthracenreihe, Darst. (Farbwerke) 608*. — aus Dinitrosostilbendisulfos. (Cassell & Co.) 578*. — fester, aus Blauholzextrakt (Wells) 912*. — grünblauer basischer (Soc. anonyme des Matières colorantes) 824*. — von Pyrrhocoris apterus (Phy-salix) 155.
- absorption (Lehmann) 7.
- industrie, Fortschritte im Jahre 1893 (Ehrmann) 133.
- Farbstoffe, basische, aus Dialkylamido-phenolen, Darst. (Leonhardt & Co.) 399*. — Bildg. aus stereoisomeren Diazoverbb. (Hantzsch) 1037. — blaue basische, aus Dimethyl-m-amido-p-kresol, Darst. (Leonhardt & Co.) 640*. — blaue basische, aus Nitrosodialkylamidokresol u. Diaminen der Benzolreihe, Darst. (Leonhardt & Co.) 399*. 640*. — blaue basische, aus Nitrosodialkyl-m-amidophenol u. m-Diaminen d. Benzolreihe, Darst. (Leonhardt & Co.) 398*. — blaue beizenfärbende, Darst. aus Dinitroanthrachinon (Bad. Anilin- u. Sodafabrik) 911*. — braune beizenziehende, aus α , β , -Amidonaphthol (Ashworth und Sandoz) 543*. — braune beizenfärbende, aus o-Nitronaphtholen (Ashworth u. Sandoz) 543*. — braune, aus Diazobenzoës. und Bismarckbraun (Ges. für chem. Ind.) 640*. — braune substantive, der α -Phenylendiaminreihe (Bad. Anilin- und Sodafabrik) 912*. — Darst. (Ashworth und Bürger) 502*. — Darst. durch Kondensation v. Benzidin mit p-Nitrotoluolsulfos. (Geigy & Co.) 639*. — Fortschritte in d. Industrie im Jahre 1893 (Ehrmann) 790. — gelbe, d. Akridinreihe (Bad. Anilin- und Sodafabrik) 544*. — aus d. Klasse d. Alizarin- und Alizarin- (Farbenfabriken) 352*. — im Mang-koudu (Perkin u. Hummel) 847. — neue, Anw. in der Färberei (Reverdin) 790. — neue, Darst. (Read Holliday & Sons u. R. Holliday) 502*. — aus Phtalsäurerhodaminen u. aromatischen Basen. Darst. (Farbwerke) 638*. — rote, aus Rhodamin u. Dinitrochlorbenzol (Farbwerke) 351*. — Verbesserungen (Williams) 636*. (Ashworth u. Bürger) 637*.
- Faserkiesel (Häfele) 1060.
- Fehlrig'sche Lösung, Kontrollierung (Born-träger) 256.
- Feigenweine (Maitre) 906.
- Feldspatheorie (Retgers) 1010.
- Fellinsäure (Lassar-Cohn) 525.
- Fermente, Anpassung an Antiseptica (Effront) 558. — diastatische, d. Tierkörper (Schierbeck) 248. — Einfl. d. Antiseptica (Effront) 1046. — Einw. der Antiseptica (Effront) 697. — labähnliche (Peters) 1045.
- Ferri-rhodanid (Andrews) 837.
- sulfat, Einw. auf Jodkalium und Jodwasserstoff (Seubert u. Rohrer) 648.
- Ferrochrom (Behrens u. van Linge) 631.
- knallsäure (Nef) 735.
- wolfram (Behrens u. van Linge) 631.
- Fett, Best. im Käse (v. Musaközy) 851; in der Milch (Zehenter) 458. — Resorption (Frank) 483.
- bildung (Soskin) 528.
- extraktionsapparat (Milone) 642.
- säuren, flüssige, Jodzahlen (Wallenstein u. Finck) 487. — Konst. (Lieben) 549. — Unters. (Thörner) 496.
- Fette (Wallenstein u. Finck) 487. — Absorption im Organismus (Baldi) 248. — Analyse (Lewkowitsch) 349. — Behandlung (Soc. anonyme des parfums nat.) 883*. — Best. d. Jodzahl (Mac Ilhney) 301; d. Schmelz- u. Erstarrungspunktes (Spinette) 816. — Raffinieren (v. Schmidt) 934*. — Trübungstemperatur mit Eisessig (Jones) 457. — Unters. (Thörner) 496.
- Feuchtigkeit, Einfl. auf chem. Reaktionen (Baker) 73.
- Feuerkugeln in Griechenland (Maltézos) 812.
- Fibrinogen, spez. Drehung (Mittelbach) 47.
- Fibrolith (Häfele) 1060.
- Fichtenholzteer (Renard) 361. 984.
- Filixsäure, chem. Funktion (Dacomo) 273. 319.
- Filterplatten (Kähler) 401.
- Filterapparat (Fassbender u. Engels) 913.
- Fischgift (Klimenko) 338.
- Fisetol (Herzig) 675.
- Flavopurpurin (Offermann) 378.
- Fleisch, Einfl. des Salzes (Pöhl) 1053. — Fäulnis (Garcia) 1048.
- milchsäure, Vork. in patholog. Harnen (Sehütz) 836.
- säure (Siegfried) 998.
- vergiftung (Pareau u. Hofmann) 257; (Basenau) 217.
- Flockung verschiedener Böden, Wrkg. d. Kalkes (Sachsse u. Becker) 802.

- Flüsse, Selbstreinigung (Bokorny) 160; (Uffelmann) 710.
 Flüssigkeiten, Mischung (de Kowalski) 833.
 — Theorie (Bakker) 856.
 Fluoplumbate (Brauner) 74. 512.
 Fluor (Brauner) 512. — freies (Brauner) 74.
 Fluoren, Umwandlung in Aminodiphenyl (Gräbe u. Rateanu) 475.
 Fluoren (Gräbe u. Rateanu) 475.
 Fluorescein-anilid (Fischer u. Hepp) 983.
 — aniliddiäthyläther (Fischer u. Hepp) 983.
 — farbstoffe (Möhlau u. Koch) 1036.
 Fluoreszenzerscheinungen (Buckingham) 5.
 Fluorine (Möhlau u. Koch) 1036.
 Fluorwasserstoff, Verbb. mit W. (Metzner) 1032.
 Flufs, feuriger (Knapp) 537. 605.
 Flufsvegetationen (Bokorny) 161.
 Flufsverunreinigung (Klett) 160.
 Flufswasser, Entkeimung (Mayrhofer) 161.
 Formaldehyd, antiseptische Eigenschaften der Dämpfe (Trillat) 857. — Eignung zur Konservierung von Nahrungsmitteln (Ludwig) 885. — Einw. der Haloids. (Henry) 584. — gasförmiger, Darstellung (Cambier und Brochet) 857. — Kondensation mit Alkoholen (Favre) 469. — Kondensationen (Schöpf) 737.
 — oxyfluorin (Möhlau u. Koch) 1036.
 — oxytolufluoron (Möhlau u. Koch) 1036.
 Formaldehyde, Verbb. mit mehrwertigen Alkoholen (Schulz u. Tollens) 307.
 Formaldinitrophenylhydrazon (Purgotti) 434.
 Formaryl-benzole (v. Pechmann) 284.
 — verbindungen, gemischte (v. Pechmann) 282. — Spaltungsprodd. (v. Pechmann u. Runge) 284.
 — wasserstoff (v. Pechmann u. Runge) 284.
 Formel von van der Waals (Guye) 8.
 Formofluorescein (Möhlau) 429.
 Formel (Trillat) 169.
 Formotoluid (Smith) 39.
 Formyl-aceton (Claisen) 778.
 — campher (Aschan u. Brühl) 690.
 — chloridoxim (Scholl) 940.
 — harnstoff, Metallerivv. (Matignon) 149.
 — phenylhydrazidobuttersäurester, Darst. (Farbwerke) 188*.
 — phenylhydrazin (de Vries) 153.
 — piperidin (Ahrens) 697.
 Frauenmilch (Meissl) 385. — Fett (Laves) 247.
 Fruchtwein (Roesler) 499.
 Fulminursäure (Nef) 735.
 Fumarsäureäthylener (Vorländer) 658.
 Furalcyanakrylsäure (Heuck) 739.
 Furancyanäthylen (Heuck) 739.
 Furfurcyanakrylsäure (Bechert) 864.
 Furfurol, Bestim. (Smith) 178; (Counciler) 221.
 Furfurpikrylhydrazon (Purgotti) 434.
 Furfurylnitrit (Bertoni) 552.
 Fuselöl, Best. im Spiritus (Glasenapp) 1065.
 Fussol 565.
 Futter, Wirkung auf den tierischen Organismus (Weiske) 799.
 Gabbrogesteine (Smyth jun.) 569.
 Gärung, alkoholische (v. Chudiakow) 291.
 — alkoholische, Bildung von Bernsteinsäure und Glycerin (Edmont) 558; Einfl. des Sauerstoffs (Iwanowsky) 635; Einw. einiger Antiseptika (Ravizza) 293; Einw. v. Calciumsulfid (de Astis) 129.
 Galaktosidoglucons. (Fischer und Beensch) 759.
 Galbanumharz (Conrady) 170.
 Galle, Best. d. Bilirubins (Jolles) 116. — menschliche, krystallisierbare Säuren (Lassar-Cohn) 56. — Säuren (Lassar-Cohn) 525.
 Gallein-anilid (Albert) 944.
 Gallo-benzophenon (Nencki) 976.
 — cyaninfarbstoffe, blaue, Darst. (Durand, Huguenin & Co.) 934*.
 Gallussäure, Sulfosäure (Farbenfabriken) 188*.
 Galt, gelbe (Adametz) 873.
 Gama lama (Knüttel) 879.
 Gamaleia (Pfuhl) 242.
 Gas, Löslichkeit (Thorpe und Rodger) 406. 578.
 — baroskop (Bodländer, G.) 465.
 — entwickler, kontinuierlich wirkender (Teclu) 826.
 — flammen, automatisches Anzünden und Auslösen (Raikow) 721.
 — volumetrische Methoden (Gantter) 854.
 — waschflasche (Meyer) 723.
 — wasser, Rückstand (Crowther) 502*.
 Gase, chem. Eigenschaften (Phillips) 5. 225. — Gewichtsbest. (Bodländer) 465.
 — komprimierte, Ausnutzung d. Druckes (Manchester, Oxygen Co. und Jackson) 636*.
 — Theorie (Bakker) 556. — in welchen Flammen verlöschen, Zusammens. (Clowes) 355. — Gaultheriaöl und Monochloressigester (Auwers und Haymann) 943.
 Gaultherin (Schneegans und Gerock) 951.
 — säure (Schneegans und Gerock) 952.
 Gautier-Papier (Polak) 490.
 Gefrierpunkt, Erniedrigung (Dieterici) 139; (Hamburger) 577. — durch Elektrolyse (Jones) 646. — in Alkohol-Wassergemischen (Tanatar, Choina u. Kozireff) 832.
 Gefrierpunkte verdünnter Lösungen (Jones) 140.
 Geißelfärbung ohne Beize (Hessert) 699.
 Gelatine, Best. neben Pepton (Beckmann) 898.
 Gelatine, Einfl. auf d. Wechsellösl. d. Salze (Gaedicke) 546.

- Gemische, Unterscheidung von Verbb. (Hartog) 580.
- Genufsmittel, Verfälschungen (Nevinny) 388.
- Geraniol (Barbier und Bouveault) 100. — Darst. aus Citronellöl (Schimmel & Co.) 910*.
- Geranialreihe (Haarmann & Co.) 184*.
- Gerbmaterialien, Best. (Procter) 178. — Wassergehalt (v. Schröder) 222. — Zuckergehalt (v. Schröder, Bartel und Schmitz-Dumont) 718. 819. 819.
- Gerbsäure, baktericide Eigenschaften (Walliczek) 244.
- Gerbsäureverb., borsäurehaltige (Finkelstein) 886*.
- Gerbstoff, Bestim. in Obstsaften (Hotter) 803.
- Gerbstoffe, Best. (Procter) 178.
- Gerichtlich-chemische Unterss. (Jaworowski) 219.
- Gesetz, Dühring's (Kahlbaum u. v. Wirkner) 356. — gasförmiger Mischungen (Dühring) 789. — Maxwell'sches (Natanson) 14. — Trouton'sches (Lougouine) 1031.
- Gespinnstfasern, Einfluß der Struktur auf d. Aufnahme v. Farbstoffen (v. Georgievics) 821.
- Gesteine der äthiopischen Vulkanreihe (Tenne) 87. — v. Tampadel (Traube) 877. — vulkanische, des Siebengebirges (Dannenberg) 446.
- Getreidefrüchte, Unters. (Müller) 448.
- Gewebe, zuckerzerstörende Kraft (Spitzer) 954.
- Gewicht, spezifisches (Nisius) 647.
- Gewürz, Fälschungen (Hanausek) 166.
- Gewürze (Busse) 849.
- Gifte, krampferregende (Harnack u. Hochheim) 338.
- Gips, Ursache und Bedingungen des Erhärtens (Potilizin) 609. — wasserfreier, Löslichkeit (Potilizin) 515.
- Gläser, Verwitterung und Zers. durch W. (Förster) 258.
- Glanzwichse (Feld) 960*.
- Glas, Einw. von Säuren (Förster) 258. — Schmelzbarkeit (Niehls) 890. — ätzflüssigkeit (Schleicher u. Schüll) 641. — körper, Chemismus (Pautz) 295. — kopf, roter (Pelikan) 443. — sorten (Förster) 788. — vergoldung (Mayan) 905.
- Gletscherschrammen, neue, im norddeutschen Glazialgebiete (Wahnschaffe) 881.
- Gladin (Osborne und Voorhees) 524.
- Glucinsäure (Gaud) 864.
- Glucosäure (Gaud) 864.
- Glucose, Best. durch alkalische Kupferlag. (Gaud) 1020. — Verbindung mit Anilin (Marchlewski) 860. — Zers. durch Alkalien (Gaud) 863. — Zersetzungsprodd. (Allein und Gaud) 776. — siehe auch Glykose.
- Glucoside, synthetische (Fischer u. Beensch) 759.
- Glucosidoglycerinsäure (Fischer u. Beensch) 759.
- Glucosidosäuren (Fischer u. Beensch) 759.
- Glutaminsäure, Derivv. (Menozzi und Apiani) 29.
- Glutarsäure (Knoevenagel) 737.
- Glutemin (Osborne und Voorhees) 524.
- Glutinkörperchen in Würze, Bier u. Hele (Will) 392.
- Glyeerin, Best. im Wein (Kulisch) 461. — Bildung bei der alkoholischen Gärung (Effront) 558. — heisses, Einw. auf Stärke (Zulkowski und Franz) 918. — invertierende Wrkg. (Donath) 195. — formacetat (Schulz und Tollens) 307. — phosphorsäure (Bilow) 158. — Absorption und Elimination (Pasqualis) 709. — therapeutische Anw. (Pasqualis) 622. — salze (Petit und Polonowsky) 563. — säure (Gaud) 864. — Drehungsvermögen der Äther (Frankland und Mac Gregor) 408. — Nachw. (Berg) 628. — toluid (Bischoff und Walden) 310.
- Glykogen, Säureabbau (Cremer) 245. — Umwandlung in Glukose (Cavassani) 708. — Verh. zu Hefen (Koch u. Hosäns) 863. — Wärmewert (Stohmann) 916. — lösungen, Einfl. einiger Eiweißkörper (Schwiening) 1046.
- Glykolsäure, Derivv. (Bischoff u. Walden) 308. — Nachw. (Berg) 628. — anilid (Bischoff und Walden) 308. — naphthalid (Bischoff und Walden) 308. — toluid (Bischoff und Walden) 308.
- Glykolyhydraxid (Curtius) 843.
- Glykonsäure, Nachw. (Berg) 628.
- Glykosen, Anilide und Toluide (v. Miller und Plöchl) 97.
- Glykuronsäure, Best. (Mann u. Tollens) 333.
- Glyoxalin, Platinverb. (Baldiano) 197.
- Glyoxime, Konfiguration (Angeli und Magagnini) 519.
- Göthit (Pelikan) 448.
- Gold, Bestim. in Erzen (Cotton) 345. — Doppelchloride mit Alkalimetallen (Fasbender) 609. — Einw. von Cyankalium (Goyder) 128. — Extraktion (Mac Arthur, Ellis und The Cassel Gold Extracting Company) 502*. — Fällung aus Cyanidlsg. durch Aluminium (Moldenhauer) 72*. — kolloidale (Schottländer) 409.
- Golderze, californische (Turner) 567.
- Goldführende Erze, Behandlung mit Brom (Lossen) 958.
- Goldvorrat Rußlands (Helmhacker) 625.
- Grahambrot, Nährwert (Bardet) 592.
- Granat (Klein) 927.
- Granatanin (Ciamician u. Silber) 988.
- Granatolin (Ciamician und Silber) 988.
- Granatonin, Derivate (Ciamician u. Silber) 988.

Granit v. Predazzo (Becke) 881.
 Graphit (Warren) 191. — aufgeblähter (Moissan) 609.
 Graphochemisches Rechnen (Nickel) 8.
 Greenockit (Souheur) 1057.
 Grenzkohlenwasserstoffe, Nitrierung (Konowaloff) 83.
 Grubengas, Best. (Fletcher) 500*; — in Wetterströmen (Hanke) 494.
 Grubenwetter, Prüfung (Clowes) 641.
 Gründung, Ausnutzung des Stickstoffs (Kühn) 493.
 Grundwasser, eisenhaltige (Lecco) 591.
 Guajakol, kristallisiertes (Béhal u. Choay) 151. — Krystallform (Beckenkamp) 1053. — Reinigung (Wenghöffer) 565.
 Guajakoxyllessigsäureäthylester (Anwers und Haymann) 943.
 Guajol (Wallach und Tuttle) 474.
 Guanazol (Pellizzari) 207. 825. 485.
 Gunung Awu (Wichmann) 68.
 Guttapercha (Oesterle) 490.
 Gymnema sylvestre (Suchanek; Rabow) 926.
 Gyrolith (Clarke) 766.

Hämalbumin 564.

Hämatit, künstliche Darst. (Arctowski) 388.
 Hämatologische Unters. (Lilienfeld) 55.
 Hämoglobin, Bestimmung kleiner Mengen (Klempner) 620. — als Nährboden für pathogene Bakterien (Filipowsky) 921.
 Härtungskohlenstoff (Schneider) 112.
 Haferfett (Moljawk-Wisotzki) 918.
 Haferpflanze, Entwicklung (Klien) 433.
 Halogene, elektrolytische Best. (Vortmann) 296. — elektrolytische Darst. (Cohn) 542*. — pharmakologische Kenntnis (Binz) 924.
 Handelswaren, Verfälschungen (Bettink) 623.
 Harn, Best. d. Acidität (Lieblein) 931; d. Chlors (Böttker) 1077; d. Cystins (Borissow) 300; d. Eiweiss (Röfslers) 456; d. gesamten Schwefelgehaltes (Schulz) 217; (Moreigne) 1061; d. Gesamtstickstoffs (Moreigne) 1062; der Harnsäure und der Xanthinkörper (Salkowski) 456; des N (Voit) 344; d. Xanthinkörper (Krüger und Wulff) 933. — Chlorgehalt (Petit und Terrat) 246. — Fehlerquellen beim Nachw. d. Zuckers (Johnson) 453. — d. Hundes (v. Starck) 57. — Kohlehydrate (Baisch) 246. — Nachw. geringer Zuckermengen (Heinebuch) 115; kleiner Mengen Zucker (Focke) 453; v. Zucker (Quirini) 453; (Bizzari) 454. — v. Pleuritischen (Griffiths) 1000. — Prüfung auf kleine Mengen Zucker (Allen) 628. — Unters. auf Aceton (Egeling) 447. — Vork. v. Allantoin (Borissow) 250. — kreatinin (Focke) 453.

Harnsäure (Jacob) 484. — Ausscheidung (Krüger) 483; Best. im Harn (Salkowski) 456. — Einw. v. Jod u. Kalilauge (Bryk) 889. — Verh. zu Kupfersulfat und Natriumdisulfat, resp. Natriumbiosulfat (Krüger) 919.
 — — ausscheidung bei d. Menschen (Formánek) 58.
 — — hydrat (Matignon) 149.
 — stoff, Best. (Colquhoun) 671; (Oechsner de Coninek) 818; im Blute (Quinquand) 602. — Bildg. durch d. Leber (Pichet) 796; im Tierkörper (Kaufmann) 796. — Darst. (Dupré) 464*.
 — — amidocetat (Matignon) 150.
 — — glykolat (Matignon) 150.
 — — gruppe, Nitramine (Lachmann und Thiele) 147.
 — — malonat (Matignon) 150.
 — — salze (Matignon) 149.
 — steine, Unters. (Moscheles) 301.
 Harz, fossiles (Smith) 571.
 — essenz, Technologie (Klimont) 765. 846.
 — gebirge, nordwestliches, Geologie (Klockmann) 65.
 — öl, quantitative Trennung (Mac Ilhiney) 303.
 — säureester, Darst. (Schaal) 884*.
 Heberansauger (Bohn) 641.
 Hefe, Reinzucht (Schnell) 488. — Säuerung, Anwendung d. Flusssäure (Cluss) 634.
 — glykogen in d. Zellen (Cremer) 245.
 — kultur, reine (Jörgensen) 559.
 — pilz, neuer (Bohicchio) 214.
 — zelle (Cremer) 245.
 — zellen, dialytischer Versuch (Onimus) 698. — Gärungsthätigkeit (Brom) 441.
 Hefen, Verh. gg. Glykogen (Koch u. Hosäus) 869. — ausgewählte (Fabre) 539.
 Heidelbeerfarbstoff (Heise) 846.
 Heptamethylenecarbonsäure (Haworth und Perkin jun.) 82.
 Heptanon-2 (Desgrez) 774.
 Heptin-2 (Desgrez) 774.
 Heptylsäure, Löslichkeit (Margulies) 271.
 Herderit, Krystallformen (Penfield) 806.
 Hexa-acetylscoparin (Goldschmiedt und v. Hemmelmayr) 290.
 — benzoylscoparin (Goldschmiedt und v. Hemmelmayr) 290.
 — chlorphenol, Darst. (Barral) 150.
 — hydro-amidobenzoessäure (Einhorn und Meyenberg) 974.
 — — amidophenyllessigsäure (Bamberger und Williamson) 218.
 — — anthranilsäure (Einhorn und Meyenberg) 752.
 — — benzoessäure, Synthese (Bucherer) 35.
 — — carbostyryl (Bamberger u. Williamson) 213.
 — — chinolin (Tietze) 213.
 — — salicylsäure (Dieckmann) 745; (Einhorn und Meyenberg) 752.

- Hexa-hydro-terephthalsäure (Einhorn u. Willstätter) 365.
 — — tolaylsäure (Einhorn u. Willstätter) 365.
 — methyl trimethylen trisulfon (Lomnitz) 275.
 — methylen-aminbromhydrat (Delépine) 147.
 — — derivate, Synthese (Combes) 151. 419.
 — — diamin, Nitrit (Noyes u. Ballard) 37.
 — — dibromid (Haworth u. Perkin jun.) 81.
 — — dipyrazolon (Knoevenagel) 744.
 Hexite, neue (Fischer) 195.
 Hexylallylcarbinol (Wagner) 736.
 Himbeersaft, künstl. (Siedler) 489.
 Histon (Lilienfeld) 55.
 Historische Notiz (Van't Hoff) 357.
 Holzgummi, Mengen dess. in verschiedenen Holzarten (Okumura) 1048.
 Holzöl, neue Bestandteile (Looft) 200.
 Holzteer, desinfizierende Wrkg. (Neumann) 101.
 Homo-gentisinsäure, Synthese (Baumann und Fränkel) 974.
 — kreosol, Konst. (Béhal und Choay) 85.
 — nikotinsäure (Königs) 214.
 — phtalimid (Gabriel und Poaner) 755.
 Honig (Utescher; v. Raumer) 739. — Analyse (Deltour) 455. 672. — siehe: Bienenhonig, Blütenhonig.
 Honigtau, Zus. (v. Raumer) 739.
 Hornblenden, Brechungsexponenten (Lane) 580.
 Hornstein, Vork. in Gängen des Porphyrs von Teplitz (Laube) 443.
 Hornsubstanz, Spaltungsprodukt (Hedin) 993.
 Hühnereiweiß, Zers. durch Vibrionen (Griгорiew) 701.
 Humit, fluorfreier (Jannasch u. Locke) 568.
 — Zus. (Penfield und Howe) 63.
 Hundeharn, Urobilingehalt (v. Starck) 57.
 Hydrate, physikalische Eigenschaften (Sutawicz) 15.
 Hydratisierte Verbb. Konstit. (Kosmann) 389.
 Hydrattheorie (Pickering) 141.
 Hydrazide organische Säuren (Curtius) 842. 845.
 Hydraziglykolid (Curtius) 843.
 Hydrazin, Kondensation mit Acetylacetessigester und Athyridenacetessigester (Rosengarten) 431; mit Benzoylaceton und Benzoylacetessigester (Sjollema) 432; mit Dimethylacetylaceton (Knorr u. Öttinger) 432; mit Methylacetylaceton (Öttinger) 431.
 — benzoessäure (Klieeisen) 677.
 — hydrat (Radenhausen) 776.
 Hydrazine, primäre, Rk. mit Schwefelkohlenstoff (Busch) 748.
 Hydrazino-acetal (Fischer u. Hunsalz) 684.
 — äthanal (Fischer und Hunsalz) 684.
 Hydrazone, symmetrische (v. Miller und Plöchl) 97. — d. Zuckergruppe (Fischer) 750.)
 Hydrindon (Kipping) 92.
 Hydro-benzamid, Verh. im tierischen Organismus (Bülow) 158.
 — carvon (Wallach und Schrader) 474.
 — chinoketopyridin (Sell und Easterfield) 788.
 — chinolin (Vincenzi) 557.
 — — Konst. (Ciamician u. Boeris) 785.
 — — glykopyrogallol (Nencki) 327.
 — — chinondichlorphosphin (Knauer) 679.
 — — dioxychlorphosphin (Knauer) 679.
 — cinchonin (Königs und Hoerlin) 760.
 — fluorherderit (Penfield) 807.
 — franklinit (Penfield und Kreider) 529.
 — herderit (Penfield) 807.
 — hydrastinium hydrochloricum, physiologische Wrkg. (Kramm) 59.
 — jodcinchonin, Verh. zu W. (Pum) 764.
 — kaffeesäure (Gaud) 864.
 — schweflige Säure (Schär) 937.
 Hydroximsäurechloride (Werner) 944.
 Hydroxy-anthrachinoncarbonsäure (Perkin und Cope) 784.
 — jodbenzoat (Willgerodt) 90.
 — methylanthrachinoncarbonsäure (Perkin und Hummel) 847.
 Hydroxyl-amin (de Bruyn) 674. — amidartige Deriv. (Loesen) 858. — chemisch-toxikologische Erforschung (Pasquali) 957. — Darst. (Brühl) 16. — Einw. von Methyljodid (Dunstan u. Goulding) 272. — gruppe, aromatische, Atherifizierung (Herzig) 675.
 Hygroskopische Substanzen, Entwässerung (Zulkowsky und Poda) 532.
 Hyoscin (Schmidt) 952.
 Hyplocephalus (Calmette) 158.
 Hypoxanthin, Verh. zu Kupfersulfat und Natriumdisulfat, resp. Natriumthiosulfat (Krüger) 919.
 Imido-methylencampher (Bishop, Claisen u. Sinclair) 865.
 — thiourazol (Freund) 238.
 Immunitätsfrage (Metschnikoff) 1001.
 Inden, Spektrochemie (Gennari) 209.
 Indigoküpe (Read, Holliday & Sons und Bindschadler) 304*.
 Indikatoren (Boersma) 254. 447; (Reinitzer) 718.
 Indol-derivate (Walker) 238.
 — propionsäureäther (Walker) 238.
 Indoxazene (Heidenreich) 92.
 Indulin, alkyliertes, Sulfos. (Bad. Anilin- und Sodafabrik) 544*.
 Induline, Sulfos. (Badische Anilin- und Sodafabrik) 264*.
 Infektion mit pyogenen Kokken (Petrushky) 51.

- Ingwer, erschöpfer (Allen und Moor) 121.
 — fremde Mineralsubstanzen (Allen) 896.
 Insektenvertilger (Mac Dougall, J. S. und J. T.) 1024^e.
 Invertzuckerlsgg., Beeinflussung des Reduktionsvermögens (Bornträger) 855.
 Ipecacuanha (Paul und Cowley) 624.
 Isobutyl-alkohol, Einw. v. Chlor (Brochet) 145.
 — allylcarbinol (Wagner) 736.
 — chlormethyläther (Favre) 469.
 — dibensoyltartrat (Freundler) 85.
 Isocamphansäure (Bredt) 689.
 Isocampholsäure (Guerbet) 474. — Amid (Guerbet) 475.
 Isocarvon (Wallach und Schrader) 474.
 Isochinolin, eigentl. Synthese (Bamberger und Goldschmidt) 381. — Synthese (Pomeranz) 289; (Goldschmidt) 951.
 Isocyanide, aromatische, Additionsprodukte (Smith) 38.
 Isocyanphenylbrenztraubensäureamid (Volhard und Henke) 949. 950.
 Iso-diazokörper (Hantsch) 320. 321; (Bamberger) 685.
 — dibrombernsteinsäureester (Vorländer) 272.
 — dipyridin (Blau) 737.
 — eugenol (Einhorn und Frey) 751. — anorgan. Säurederivate, Darst. (Einhorn) 183^e.
 — maltose (Lintner) 427. — Bildung (Munsche) 1069.
 Isomere Kohlenstoffverb., Zahl der möglichen (Delannoy) 11.
 Isomerie, stereochem. (Claus) 9.
 Isomethyleugenol, Einw. von salpetriger Säure (Malagnini) 522. — Hyperoxyd (Malagnini) 523.
 Isomorphismus (Retgers) 1008.
 Isomuscarin (Notnagel) 316.
 Isonitramine (Traube) 146.
 Isonitrosomethylnonylketon (Fileti und Ponzio) 839.
 Isophenylhexahydrobenzoesäure (Rassow) 1085.
 Isophthalbenzhydroxamsäure (Lossen) 862.
 Isopropylbenzol, Sulfon (Genvresse) 89. — Wrkg. d. Salpeters. (Konowaloff) 33.
 Isopropylidenessigsäure (Massot) 27.
 Isopyrazolon (v. Rothenburg) 558.
 — carbonsäureester (Ruhemann u. Morrell) 980.
 Isopyrazolone (Ruhemann) 234.
 Isosafrol (Malagnini) 523.
 Isotriphenylketohekan (Vieth und Knoevenagel) 661.
 Isuretin (Nef) 735.
 Jalapin (Poleck) 328.
 Jaune Solide-Diamine A. (Reverdin) 790.
 Jod, Best. (Villiers und Fayolle) 219. — Fabr. in Nordchile (Buchanan) 390. — Löslichkeit in Schwefelkohlenstoff (Aritowski) 358. — Lösungszustand (Krüss und Thiele) 580. — Nachw. (Pollacci) 448.
 — additionsmethode (Bremer) 496.
 Jodate, Einw. d. Wärme (Cook) 74. 580.
 Jodbasen (Eliasberg) 91.
 Jodjodobenzol (Willgerodt) 237.
 Jodbenzoesäure (Willgerodt) 749. — Darst. (Hartmann und Meyer) 280.
 Jodoform, Verh. zu Kalomel (Schweissinger) 562. — Zersetzbarkeit in Lsgg. (Schär) 924.
 Jodometrie (Meineke) 448.
 Jodoniumbasen (Hartmann u. Meyer) 286.
 Jodopseudocumol (Willgerodt) 374.
 Jodoso-benzoesäure (Willgerodt) 90. 749.
 — benzol, salpetersaures, Krystallform (Beckenkamp) 1033.
 — pseudocumol (Willgerodt) 374.
 — verb. (Willgerodt) 90. — Wandelbarkeit bei gewöhnl. Temperatur (Willgerodt) 374.
 Jodverb. (Willgerodt) 90.
 Jodphenyl-jodacetat (Willgerodt) 237.
 — jodidchlorid (Willgerodt) 237.
 Jodprobe, Sachs' in den Tropen (Costerus) 244.
 Jodsäure, Einw. von Reduktionsmitteln (Roberts) 511. — therapeutische Verwertbarkeit (Ruhemann) 332.
 Jodstärke, blaue (Roberts) 147.
 Jutefaser, in England produzierte (Pears jun.) 261.
 Kadmium, elektrolytische Best. (Thomälen) 667. — Spektrum (Eder und Valenta) 769. — Trennung von Kupfer (Raikow) 1019; vom Silber (Smith und Spencer) 297.
 — Salicylat (Cesaris) 564.
 Käse, Blähen (v. Freudenreich) 164. — Blauwerden (Klaverweiden) 712. — Chester (Blades) 164. — faulender, giftige Bestandteile (Dokum) 485. — havariierter (Lepierre) 664. — lombardischer, Ergrünen (Sartori) 163. — Reifegrad und Fettgehaltsbest. (v. Muzaközy) 851. — Zusammens. (Chattaway, Pearmain und Moor) 387.
 — gärun (Bochicchio) 293.
 Kaffee (Brennen) Trillich) 252. — Fälschung (Delaye) 463. — gebrannter (Trillich) 165. — Wirkung auf pathogene Mikroorganismen (Prozorowski) 102.
 — surrogate, Unters. (Medicus u. Trillich) 671. 900. — Wirkung auf pathogene Mikroorganismen (Prozorowski) 102.
 Kakao, Fälschung (Späth) 486; (Depaire) 1004. — als Nahrungsmittel (Cohn) 922.

- Kakaorot (Hilger und Eminger) 462.
 Kali, Best. (Schweitzer u. Lungwitz) 667;
 in Düngemitteln (Edwards) 958; Best.
 in Düngemitteln und deutschen Kali-
 salzen (Robinson) 299.
 — apparat (Kyll) 342.
 — salze, Düngungsverss. (Petermann) 803.
 — wasserglas, toxikologischer Nachweis
 (Laguardia) 630.
 Kalium, bromsaures; Krystallform (Traube)
 1032. — Doppelchloride und Bromide
 (Walden) 886. — Spektrum (Eder und
 Valenta) 769.
 — amid (Titherley) 75.
 — ammonium, Einw. von Phosphorwasser-
 stoff (Joannis) 834.
 — bromat (Cook) 74.
 — chlorat, Darst. (Häussermann und Na-
 schold) 124. — Vergiftung (Markwald)
 337.
 — dichromarsenat (Friedheim u. Mozkin) 19.
 — fluorborat, Dimorphismus (Montemar-
 tini) 75.
 — jodat (Cook) 74.
 — jodid (Ronde) 192. — Einw. v. Eisen-
 chlorid (Seubert) 860. — Marke U. S. P.
 (Curtman) 904.
 — Palladiumchromür (Smith und Wallace)
 251.
 — permanganat, Fabrikation (Brock und
 Hurter) 304*.
 — quecksilberjodid (Clayton) 728.
 — sulfat, Krystallographie (Tutton) 228.
 Kalomel, Fabrikation in Japan (Divers)
 562. — Verh. zu Jodoform (Schweissinger)
 562.
 — dampf, Molekularzustand (Harris und
 Meyer) 193.
 Kalorimeter, Mahler'sches (Brendel) 909.
 Kalorimetrische Unterss. (Stohmann) 916.
 Kaninchenmilch (Pizzi) 848.
 Kapillaranalyse (Kayser) 898.
 Kautschuk, Vulkanisation (Henriques) 135.
 500; (Weber) 136.
 — artikel, Analyse (Weber) 123.
 — gegenstände, Unters. (de Bruyn) 899.
 — waren, Analyse (Weber) 303. — Un-
 ters. (Henriques) 258.
 Keratin, Spaltungsprod. (Hedin) 993.
 Kermesit (Baubigny) 1056.
 Kerne, stickstoffhaltige, Verh. gegen nas-
 cierend Brom (Vaubel) 840.
 Kesselstein (Laufer) 935*.
 Ketisierte Formen (Brühl) 643.
 Keto-azocampherchinon (Angeli) 209.
 — formen (Brühl) 643.
 — hexamethylencarbonsäureester (Dieck-
 mann) 745.
 — hexen (Knoevenagel) 660.
 — phenylparakophenon (Schmidt u. Knoe-
 venagel) 660.
 — tetrahydronaphtalin (Bamberger und
 Voss) 210.
 Ketonverbb., dissymmetrische, Einw. pri-
 märer aromatischer Basen (Limon) 205.
 Ketone aus Phenolen und halogensubsti-
 tuierten Fettsäuren (Dzierzgowski) 42*.
 — aus Pyrogallol (Nencki) 976.
 Kiefern, Nährstoffbedarf (Schmitz-Dumont)
 875.
 Kiesel-säure, Best. in Hochofenschlacke
 (Shimer) 345.
 — fluorchromverbb., Anw. in d. Färberei
 (Koepp & Co.) 263*.
 — guhrfilter, Leistungsfähigkeit (Jolin) 622.
 — zink (Pratt) 767.
 Kilauea (Knüttel) 879. — Gase (Libbey
 jun.) 812. — neueste Eruption (Thurston)
 811.
 Kirschchlorbeerwasser, Best. der Blausäure
 (Glücksman) 117.
 Klebstift (Apple) 262.
 Klinohumit, Zus. (Penfield und Howe) 63.
 Knallquecksilber, Synthese (Nef) 730.
 Knallsäure (Nef) 732.
 Knochen, Apparat zum Entfetten (Arens)
 400*. — osteomalacische (Levy) 57.
 — kohle, Wiederbelebung (Lux) 911*.
 — mehl, Düngerwert (Märcker) 174. —
 Wirkungswert (Märcker) 594.
 — phosphorsäure, Wirkungswert (Ulbricht)
 803.
 Knöllchenbakterien der Leguminosen
 (Nobbe, Hiltner und Schmidt) 705.
 Koagulierende Kraft (Linder und Pictou)
 507.
 Koagulum von Proteose (Osborne u. Var-
 hees) 524.
 Kobalt, Best. mittels der Oxalatmethode
 (Nass) 601. — elektrolytische Best.
 (Thomälen) 666. — kolorimetrische Best.
 (Knieder) 452.
 — basen Konst. (Jörgensen) 963.
 — nitrat, ein Antidot gegen Cyan (Antal)
 620.
 Köttstorfer'sche Zahl, Best. (Mac Ilhiney)
 302.
 Kohle, Gasgehalt (Mac Connel) 135.
 — bildung, Chemie (Thomas) 625.
 — hydrate der Bierwürze (Lintner jun.)
 655. — Erkennung durch Resorcin Fi-
 scher und Jennings) 34. — in d. Leber
 (Vogel) 1051. — neuere Publikationen
 (Stone) 31. — vermeintlicher Einfluss
 auf die Verwertung d. Nahrungseiwei-
 ße (Munk) 1052.
 Kohlehydratstoffwechsel (Pick) 55.
 Kohlen, Unterss. (Fischer) 908.
 — oxydhämoglobin, Dissociationskurve
 (Bock) 709.
 — säure, Best. (Benoit) 715; (Christomano)
 956; kritische Studien (Kippenberger)
 176. 451; in d. Luft (Kratochmer und
 Wiener) 814; (Cohen u. Appleyard) 956.
 in Trink- und Mineralwässern (Kippen-
 berger) 495. 627. 854. — fäulniswidrig:

- Eigenschaften (Steinmetz) 252. — Gewinnung aus Feuerungs- u. Ofengasen (Behnke u. Chem. Fabrik vorm. Hell & Sthamer A.-G.) 541*.
- Kohlen-äthylenester (Vorländer) 658.
- hydrat (Villard) 514.
- Kohlenstoff, Atomgewicht (Wanklyn) 546.
- Best. im Eisen u. Stahl 255; (Schneider) 112; (Lunge u. Lwoff) 450. — zur Chemie d. (Donath) 358. — kolorimetrische Best. (Millan) 1053. — Zustand im Stahl (Arnold u. Read) 127. 517.
- atom, zweiwertiges (Nef) 731.
- oxysulfid (Phillips) 6.
- siliciumverbindung, krystallinische (Acheson) 935*.
- Kohlenwasserstoffe, inaktive, neue Klasse von Verbb. (Wanklyn u. Cooper) 972.
- Löslichmachen (Helmers) 911*.
- neue Klasse (Berthelot) 29. — ungesättigte (Desgrez) 774. — wasserlösliche (v. Lohr) 488; (Haack) 924.
- Kokosbier, Herst. (Calmette) 394.
- Koks, Best. d. P (Lychenheim) 535. — Fabrikat (Dvorkovitz) 395.
- Kolostrum d. Kuhmilch (Houdet) 525. — Zus. (Vandin) 330.
- Kommabacillus, Beziehungen zur Cholera asiatica (Grimbert) 994.
- Komplexität von Flüssigkeitsmolekülen (Ramsay) 832.
- Konditorwaren, Unters. (Stift) 1028.
- Konglomerat, goldführendes, aus d. Sierra Nevada (Lindgren) 811.
- Konservbüchsen, Unters. (Thoms) 1053.
- Konserven, alkalische Rk. (Utescher) 850.
- Konservierung, Natriumacetat (Gehe & Co.) 1052.
- Konstitution, Best. auf kryoskopischem Wege (Auwers) 830.
- Konvektion, elektrische (Lehmann) 190.
- Korksäure (Anderlini) 79.
- Korund (Tschermak) 1012.
- Kreosot, Zus. (Béhal u. Choay) 85.
- Kresolen, physiologische Wrkg. (Gibbs u. Reichert) 250.
- Kresolpräparate, wasserlösliche (Engler u. Dieckhoff) 926.
- Kresyl-mekonin (Bistrzycki und Oehlert) 743.
- phtalid (Bistrzycki u. Oehlert) 742.
- Kryoskopisches Verhalten von Substanzen mit gleicher Konst. wie das Lösungsmittel (Garelli u. Montanari) 915.
- Krystalle, fließende (Quincke) 997.
- Krystallform v. Metallen (Rinne) 1005. 1011.
- Krystallsoda, Fabrikation (Browne und Guthrie) 303*.
- Kürbisöl (Schattenfroh) 518.
- Kuhmilch, Bakterien (Flügge) 386. — als Säuglingsnahrung (Heubner) 896. 1003.
- Kunstäpfelwein, Zus. (Scherpe) 1100.
- Kunstweine (Roessler) 499.
- Kupfer, amerikanisches, Analyse (Keller) 1020.
- Best. (Smith u. Spencer) 297; geringer Mengen As (Gooch u. Moseley) 627. — elektrolytische Best. (Öttel) 177; (Thomälen) 666. — kolorimetrische Best. kleinster Mengen (Budden und Hardy) 625. — maßanalytische Best. (Spica) 815. — Trennung v. Kadmium (Raikow) 1019; v. Quecksilber (Smith u. Spencer) 297. — Wrkg. auf d. tierischen Organismus (Klempfner) 620.
- bromid (Sabatier) 78. 360.
- chlorid (Sabatier) 192.
- hämol (Klempfner) 620.
- kies (Souheur) 1058.
- sulfat, Elektrolyse (Chassy) 1020.
- Kyanidin (Ephraim) 381.
- Kynurin, Synthese (Wenzel) 757.
- Lab (Peters) 1045.
- Laboratoriumsapparate, neue (Peters und Rost) 1029.
- Laccase (Bertrand) 99.
- Laccol (Bertrand) 99.
- Lackbaum, Saft (Bertrand) 99. 329.
- Lackbeize (Brede) 936*.
- Lacke, Analyse (Mac Ilhiney) 118.
- Lackmustinktur, Darst. (Schäfer) 1061.
- Lävoglucosan (Tanret) 360.
- Lävulinsäureäther (Claisen) 779.
- Laktid (Bischoff u. Walden) 309.
- Laktophenin (Thoms) 489.
- Laktose (Houdet) 525.
- Laktylphenetidid (Thoms) 489.
- Lapacholgruppe, Hydroxime (Hooker und Wilson) 277.
- Laubanit (Clarke) 766.
- Laurineencampher, Drehungsvermögen (Traube) 1034.
- Lauroinsäure (Aschan) 690.
- Lautarit, Krystallform (Osann) 1056.
- Lavendelöl (Schimmel) 440.
- Leached goods (Wadman) 162.
- Leadhillit (Pirsson u. Wells) 768.
- Lebensprozesse, chem. Änderungen infolge von Sauerstoffmangel (Araki, Hoppe Seyler) 247.
- Leber, Kohlehydrate (Vogel) 1051.
- Leberzellen (Cremer) 245. — des Rindes, Calciumgehalt (Krüger) 798. — Schwefel- u. Phosphorgehalt (Krüger) 798.
- Lecithin, Bestim. in d. Pflanze (v. Bittó) 256.
- Lecithingehalt der Pflanzensamen, Best. (Schulze) 1021.
- Leder, lohbares (v. Schröder, Bartel und Schmitz-Dumont) 718. 819. — Wassergehalt (v. Schröder) 607.
- Legierungen, Reinigung der Oberfläche (Smith) 502*. — verbesserte (Macdougall) 502*.

- Leim, flüssiger, Darst. (Wiese) 1023*. — tierischer, Haltbarmachung (Goldschmidt) 400*.
- Leinöl, Unters. (Filsinger) 301.
- Leitfähigkeit, Änderung (Strindberg) 8. — elektrische, von schwach dissociierten Stoffen (Wildermann) 188.
- Leitungswasser, Berliner (Günther und Niemann) 711.
- Lemongen (Knüttel) 879.
- Lepidin (Königs u. Hoerlin) 761.
- Leuchtgas, Best. v. Benzol (Noyes und Blinks) 897. — Fabrikation (Dvorkovitz) 395. — Verbrennungsprodukte im Argand- u. Auerbrenner (Gréhan) 396.
- Leucin, Bildung durch Pankreasverdauung (Cohn) 998.
- Leucit aus Sussex County (Kemp) 807.
- Leuconostoc (Koch u. Hosaesus) 708.
- Leukocytose (Jacob) 484.
- Leukonuclein (Lilienfeld) 55.
- Leukoptaleine (Fischer u. Hepp) 983.
- Leukosin (Osborne u. Voorhees) 524.
- Licareol, Konst. (Barbier u. Bouveault) 204.
- Licarhodol (Barbier u. Bouveault) 204.
- Licht, Einw. auf gefärbte Stoffe (Thorpe, Hummel, Perkin, Russell, Abney, Stroud u. Meldola) 906.
- Limonen, Zers. (Wallach) 586.
- Limonit (Pelikan) 443.
- Linaloolen (Semmler) 765.
- Lindesit (Igelström) 1060.
- Linksmilchsäure, Bildung durch Mikroben (Gosio) 701.
- Liquor Aluminii acetici (Kraus) 623.
- Lithium-amid (Titherley) 75.
- bleijodid (Bogorodski) 515.
- bromid (Bogorodski) 514.
- chlorid (Bogorodski) 514.
- Llaimas (Knüttel) 880.
- Llaretas 564.
- Löslichkeits-gesetz (Le Chatelier) 7.
- verhältnisse (Aretowski) 23.
- Lösung (Linder u. Picton) 507. 508.
- Lösungen, Einfl. d. Druckes auf d. Eigenschaften (Tammann) 578. — feste (Küster) 355. — gesättigte (Etard) 823. — konzentrierte, Änderung der freien Energie (Nernst) 509. — korrespondierende (Tammann) 14. — verdünnte, Lichtbrechung u. Dichte (Hallwachs) 508. — verdünnte wässrige, Dichtigkeit (Kohlrausch und Hallwachs) 509.
- Lösungs-tension v. Metallen (Jones) 191.
- vorgang (Aritowski) 358.
- Lötwasser (Seyd) 905.
- Lophin, Verh. im tierischen Organismus (Bülow) 158.
- Loretin (Claus) 1054. 1055.
- Luft, atmosphärische, Best. d. CO₂ (Cohen u. Appleyard) 956. — bakteriologische Unters. (Fischer) 52. — Beschaffenheit in Baumwollspinnereien (König u. Bömer) 161. — Best. d. CO₂ (Kratschmer und Wiener) 814.
- Luft-mörtel, Festwerden (Le Chatelier) 1063.
- pyrometer, neues (v. Jüptner) 722.
- unters. (Bujwid) 215. — in Kasernen-räumen (Wiener) 159.
- Lupetidin (Marckwald) 45.
- Lupinus albus, Alkaloide (Soldaini) 788.
- Lutidin (Marckwald) 45.
- Lysidin (Grawitz) 893.
- Lysimeter (Rice) 913.
- Lysin (Klebs) 233.
- Lysol (Engler u. Dieckhoff) 926.
- Maclurin (Ciamician u. Silber) 240.
- Mälzerei, Anw. v. schwefliger Säure (Kalk) 606.
- Magen, Auftreten v. Kohlensäure (Schierbeck) 581.
- acidität, titrimetrische Bestim. (Mohr) 585.
- saft bei Hunden (Schoumow-Simanowak) 58.
- Magnesia, Nachw. (Geerligs) 634.
- Magnesium, Best. mittels d. Oxalatmethode (Nass) 601. — qualitativer Nachw. (Schottländer) 1019.
- bromid, Hydrate (Panfiloff) 610.
- carbonat, malsanalytische Best. (Kippenberger) 599.
- jodid, Hydrate (Panfiloff) 610.
- nitrit (Spiegel) 726.
- nitrid, Einw. des Phosphortrichlorids (Schneider) 961.
- Magnetit (Tschermak) 1012.
- Mais, verdorbener (Tirelli; Pellissi und Tirelli) 871.
- Maklurin (König u. Kostanecki) 319.
- Maleinsäure, Verh. beim Erhitzen (Tanaka) 26.
- äthylenester (Vorländer) 658.
- Malereien, haltbare, auf Kalkgrund (Berger) 399*.
- Malonsäure, Kondensation mit Methyläthylketon (Massot) 232.
- ester (Wislicenus) 207.
- — benzyliidenacetessigester (Knoevenagel) 743.
- Maltose (Lintner) 427; (de Bruyn u. van Leent) 740.
- Mals, Analyse (Miller) 116; (Crossman) 540. — Kohrzucker-gehalt (Prior) 393. — Säuregehalt (Prior) 393.
- Manacawurzel (Brandl) 797.
- Manacin (Brandl) 797.
- Mandelsäure, Derivv. (Bischoff u. Walden) 311.
- anilid (Bischoff u. Walden) 311.
- naphthalide (Bischoff u. Walden) 311.
- toluid (Bischoff u. Walden) 311.
- Mangan, Best. mittels d. Oxalatmethode (Nass) 601. — elektrolytische Best.

- (Thomälen) 667. — Stickstoffverbindungen (Prelinger) 548.
Mangan-berzeliit (Igelström) 1060.
 — **chlorkrystalle** (Sabatier) 192.
 — **palladiumbromür** (Smith und Wallace) 281.
 — **stahl** (Le Chatelier) 497.
 — **trichlorid** (Neumann) 989.
Mang-koudu (Perkin u. Hummel) 847.
Manna, australische (Flückiger) 841.
Mannan (Tsuiji) 1049; (Ishii) 1048.
Mannitriformacetal (Schulz u. Tollens) 307.
Margarine (Violette) 817. 933.
Margarit (Tschermak) 1012.
Malsanalyse (Reinitzer) 813. — **Apparate** (Sidersky) 718. — **Beiträge** (Reinitzer) 718.
Malsanalytische Methoden, neue (Knobloch) 533.
Maout, Verwendung für Heizzwecke in Rufeland (Thiess) 259.
Maticocampher, Drehungsvermögen (Traube) 1034.
Mauna Loa (Knüttel) 879.
Medizinal süßweine (Pinette) 490.
Meeresalgen, Stoffbildung (Hansen) 481.
Mehl, hygienische Studien (Lehmann) 894; (Wolffin) 895.
Mehle (Balland) 895. — **Fehlerquellen bei d. Analyse** (Balland) 118.
Mehlorten, Unters. und Unterscheidung (Späth) 117.
Mellolith in hartgebranntem Cement (Höglom) 1065.
Menschenblut, Zus. unter pathologischen Verhältnissen (Wendelstadt u. Bleibtreu) 335.
Menthadiene (Wagner) 287.
Menthan (Wagner) 287.
Menthen (Urban u. Kremers) 239.
Menthene (Wagner) 287.
Menthol (Urban u. Kremers) 239. — **gruppe** (Urban u. Kremers) 239.
Menthomenten (Wagner) 287.
Menthon (Urban u. Kremers) 239. — **Einw. v. Nitroschlorid** (Baeyer und Manasse) 326. — **Oxydation** (Manasse u. Rupe) 376.
Mercurisulfate, thermische Unters. (Varet) 1082.
Mergel (Ulbricht) 803. — **Wertbest.** (Lunge u. Schochor-Tscherny) 608.
Merochinen (Königs) 213.
Mesityloxyd (Claisen) 779.
Mesoweinsäure, synthetische Bildg. (Pollack) 737.
Mesoxalsäure, Synthese (Claus) 416.
Mesoxaltoluidhydrat (Smith) 39.
Messing, Farbe (Mac Millan) 391.
Metallchloride, wasserhaltige (Sabatier) 192; (Lescœur) 609.
Metalle, feste, charakteristische Eigenschaften (Spring) 831. — **Reinigung der Oberfläche** (Smith) 502*. — **Trennungen** durch Wasserstoffsperoxyd (Jannasch u. Rose) 716.
Metall-fällung (Senderens) 22.
 — **legierungen, chem. Natur** (Foerster) 651. 728. 837.
 — **niederschläge, Erzeugung** (Göttig) 392.
 — **organische Verbb., neue** (Périer) 320.
 — **sulfate, Metallurgie** (Mills) 686*.
Metallurgie (Donath) 858.
Metapektin (Mangin) 469.
Metapektinsäure (Mangin) 469.
Meteorit v. Beaver Creek (Howell) 571. — **v. Zabrodje** (Melikoff und Piassarjewski) 71. — **in Griechenland** (Maltézos) 812.
Methämoglobin (Bogomolow) 855.
Methan, Einw. v. Chlor (Phillips) 6.
Methenylcarbohydrazid (Curtius u. Heidenreich) 942.
Methoxy-äthylisochinolin (Damerow) 696.
 — **benzalsuccinamid** (Bechert) 364.
 — **phenyl-cinchoninsäure** (Claus u. Brandt) 990.
 — — **cyanakrylsäure** (Bechert) 364.
 — — **indoxasen** (Heidenreich) 93.
 — — **oxazolin** (Rehländer) 687.
 — — **pentoxazolin** (Rehländer) 687.
 — — **thiazolin** (Rehländer) 687.*
Methyl-adipinsäure (Manasse u. Rupe) 376.
 — **äthyl-isocarbostyryl** (Damerow) 696.
 — — **keton, Kondensation mit Malons.** (Massot) 232.
 — — **pyridin** (Königs) 214.
 — **akridin** (Kahn) 476; (Locher) 476.
 — **akridine** (Graebe) 475.
 — **akridon** (Kahn) 476; (Locher) 476.
 — **akridone** (Graebe) 475.
 — **allylcarbinol** (Wagner) 786.
 — **amarin, Verh. im tierischen Organismus** (Bülow) 158.
 — **amylketon** (Desgrez) 774.
 — **anishydroxamsäure** (Lossen) 861.
 — **anthrachinon** (Perkin u. Cope) 784.
 — **benzenphenylhydrason** (v. Pechmann u. Seeberger) 683.
 — **betain** (Claus u. Steinitz) 986.
 — **brenzschleimsäure** (Hill u. Sawyer) 233.
 — **butylacetylen** (Desgrez) 774.
 — **carbaminsäuremethyläther** (Lengfeld u. Stieglitz) 38.
 — **chinolin, Verh. im tierischen Körper** (Cohn) 999.
 — — **chlorcrotonsäuren, stereoisomere** (Otto) 26.
 — **coniin** (Wolffenstein) 763.
 — **cuprein** (Grimaux, Laborde u. Bourru) 154.
 — **cyclopentenon** (Looff) 199. 200.
 — **dibenzoyltartrat** (Freundler) 85.
 — **dibenzyltricarbonsäure** (Gabriel u. Posner) 755.
 — **dicarboxäthylketohexon** (Klages und Knövenagel) 663.
 — **diglykolamidsäure** (Eschweiler) 199.
 — **dinitrosodilaktat** (Lepereq) 612.

Methyl-diphenylcyanacetat (Klobb) 363.
 — ditoluyitartrat (Freundler) 85.
 — emetoniumhydroxyd (Kunz-Krause) 992.
 — galaktosid (Fischer u. Beensch) 759.
 — glucosid, zweites (Van Ekenstein) 760.
 — heptenon (Barbier u. Bouveault) 204.
 — heptenoncarbonsäure (Barbier u. Bouveault) 204.
 — hexylketon (Desgrez) 774; (Claisen) 779.
 — hydrazicarbimin (Curtius u. Dedichen) 842.
 — hydrazin, Kondensation mit Diketonen (Knorr) 430.
 — hydroakridin (Kahn) 476.
 — hydrocotoïn (Ciamician u. Silber) 151. 428.
 — hydrosulfid (Phillips) 6.
 — hydroxylamin (Bamberger) 24.
 — indolcarbonsäureäthyläther (Walker) 238.
 — isocampholsäure (Guerbet) 474.
 — isochinolin (Pomeranz) 290.
 — isocyanid (Nef) 731.
 — jodid, Einw. auf Hydroxylamin (Dunstan u. Goulding) 272.
 — ketopentamethylen (Looft) 199.
 — methoxyphenyloxazolin (Rehländer) 687.
 — naphthalin, Krystallform (Wichelhaus) 42.
 — naphthocinchoninsäure (Döbner) 377.
 — nitrosobutyrate (Lepereq) 611.
 — normethylpiazon (Jacobson) 96.
 — norpiazon (Jacobson) 96.
 — oxybuttersäure, Nachw. (Berg) 628.
 — pentan (Johanny) 551.
 — phenacylcyanacetat (Klobb) 363.
 — phenphenyltriazin (v. Pechmann) 284.
 — phenylketohexen (Werner und Knövenagel) 662.
 — propylketon (Claisen) 779.
 — pyrazol (Knorr) 421. 422. 425.
 — — carbonsäure (Knorr) 425.
 — pyridylketon, Reduktionsprodd. (Engler u. Bauer) 241.
 — pyridin (Looft) 200.
 — pyrrolidin (Ladenburg, Mugdan u. Brzostowicz) 477.
 — styrodicarboxäthylketohexen (Werner u. Knövenagel) 662.
 — succinimid (Miller) 274.
 — sulfid (Phillips) 6.
 — tetrahydronaphtholin (Reissert) 694.
 — tetramethyldiamidotriphenylmethan (Haller u. Guyot) 430.
 — toluidin (Smith) 39.
 — tolyldihydronaphtimidazol (Fischer) 979.
 — triacetonamin (Guareschi) 197.
 — triphenyldihydropyridinmonocarbon-säureester (Vieth u. Knövenagel) 661.
 Methylen, Alkyläther (Trillat u. Cambier) 78.
 — bivanillin (Périgne, Lesault & Co.) 504*.
 — blau (Claus u. Rée) 308*.
 — chinaldiniumcarbonsäuremethylester (Claus u. Steinitz) 987.

Methylen-chlorbromid, Einw. auf Ammoniak (Delépine) 147.
 — chinolinium (Claus u. Steinitz) 986.
 — diacetessigester (Klages u. Knövenagel) 662. — Darst. (Knövenagel) 72*.
 — dibenzoylessigester (Schmidt u. Knövenagel) 660.
 — dihydrobenzoesäure (Einhorn u. Willstätter) 365. 973.
 — diisonitramin (Traube) 146.
 — dimalonsäureester (Knövenagel) 737.
 — diorcin (Möhlau u. Koch) 1036.
 — dioxyphenylcyanakrylsäure (Bechert) 364.
 — diphenylimid (Eberhardt u. Welter) 370.
 — ditolyldimid (Eberhardt u. Welter) 370.
 Mikroorganismen der ranzigen Butter (v. Klecki) 165. — des verdorbenen Mais (Tirelli) 871.
 Milch (Meissl) 385. — abnorme (Smith) 385. — Analyse (Lescœur) 816. — Berechnung der Bestandteile d. fettfreien Trockensubstanz (Vieth) 119. — Best. des Aluminiums (Van Slyke) 854; des Fettgehaltes (Nahm) 669; (Frohweir) 1067. — in Christiania, Verunreinigungen und Bakterien (Schmeck) 485. — Fälschung durch Entnahme (L'Hôte) 258. — Fettbest. mit Zentrifugalkraft (Zehenter) 458. — freiwillige Säuerung (Leichmann) 703. — frische u. gekochte (Späth) 486. — Gehalt an Citronensäure und Calciumphosphat (Vandin) 591. — geronnene, Best. d. spez. Gew. (Weibull) 119. — Koagulation durch Cholerabakterien (de Han u. Huyse) 442; (Huyse) 613. — Konservierung für analytische Zwecke (Kühn) 460; durch reines Sauerstoffgas 1053. — von Kühen der Herde Kleinhof-Tapisau (Hittcher) 483. — Labprobe (Léze u. Hilson) 257. — Nachw. von Fälschungen (Herz) 121. — Sammelproben (Weibull) 897. — saifige (Weigmann und Zirn) 163. — Sterilisation (Beckurts) 711. — Sterilisierung (Flügge) 385. — Unterars. (Hempel) 120. — verschiedener Tiere, Zus. (Pizzi) 848. — Wirkg. des Glaubersalzes (Hess, Schaffer u. Lang) 486.
 — analyse (Beckmann) 668. — Zentrifugalmethoden (Scott) 587.
 — bakteriologie, Fortschritte (Weigmann) 163.
 — fett, Abscheidung u. Best. (Böttiger) 1021; (Mader) 629.
 — hygiene, Fortschritte (Weigmann) 163.
 — säure (Allein u. Gaud) 776. — Deriv. (Bischoff und Walden) 309. — Nachw. (Berg) 628. — Vork. im Magen (Boas) 334.
 — — amyläther, Rotationsvermögen (Simon) 404.
 — — anilid (Bischoff u. Walden) 309.
 — — methylanilid (Bischoff u. Walden) 310.

- Milch-säurenaphthalid (Bischoff u. Walden) 310.
 — Viehhaltung, Forschungen (Backhaus) 804.
 — wirtschaftliches Institut zu Proskau (Klein) 494.
 — Zucker (Braithwaite) 1065.
 Milosin (Losanitsch)* 888.
 Milzbrandinfektion (v. Dungern) 890.
 Milzzellen, Schwefel- und Phosphorgehalt (Krüger) 798.
 Mineralien v. Tampadel (Traube) 877. — Krystallwasser (Kosmann) 60.
 Mineralöl, Bleichen (Wendland) 824*. — Einw. v. Schwefels. (Helmers) 911*.
 Mineralogisches aus dem nördlichen Ural (v. Fedorow) 448.
 Mineralwasser, Best. d. Kohlens. (Kippenberger) 495. 627. 854. — v. Cheltenham (Thorpe) 447. 625.
 Mineralwasser v. Monte Irons (Nasini und Anderlini) 72. — Rudolfquelle (Gawalski) 389.
 Mittelmeer, chemische Unters. (Natterer) 1014.
 Mörtel, Härtung (Mason) 1067.
 Mohnkapseln, Stickstoffgehalt (Clautriau) 793.
 Molekulargewicht, Best. mittels roten Blutkörperchen (Löb) 406.
 Molybdän-amide (Fleck u. Smith) 967.
 — dioxyd, Einw. auf Silbersalze (Smith u. Shinn) 549.
 — eisenlegierungen (de Benneville) 962.
 — hexachlorid, Darst. (Smith und Burr) 774.
 — säure, Einw. von Phosphorpentachlorid (Smith u. Sargent) 231. — Reaktion mit chromsaurem Kalium (Bradbury) 548.
 — schweflige Säure Salze (Rosenheim) 650.
 Mono-äthylphosphorsäure (Cavalier) 80.
 — calciumphosphat, Fabrikation (Hurter u. Omholt) 303*.
 — methylanilin, Darst. (Geigy u. Co.) 503*.
 Moorböden von Süd-Lincolnshire, Zus. (Wilson) 802.
 Mordenit (Clarke) 766.
 Morindin (Perkin u. Hummel) 847.
 Morindon (Perkin u. Hummel) 847.
 Morphin, neue Rk. (Lamal) 602.
 Morphotrope Mischungen (Retgers) 1010.
 Moschus, künstl. (Baur) 840.
 Most, Zucker- und Säuregehalt (Wilkinson) 259.
 Moste, konzentrierte, aus gefrorenen Trauben (Kulisch) 130. — v. Viktoria (Wilkinson) 539.
 Mostuntersuchungen (Barth u. Luib) 259.
 Mucin, Vork. in d. Pflanzen (Ishii) 1050.
 Muffelofen (Aubin) 402.
 Muscarin (Nothnagel) 314.
 Muskel, arbeitender, Zuckerverbrauch (Seegen) 795.
 Mutterkorn, Nachw. in Kleien (Ulbricht) 931.
 Myhosin (Gilson) 874.
 Nährstoffaufnahme d. Pflanzen (König) 480.
 Nahrung, Ausnutzung im Organismus (Weiske) 175.
 Nahrungsmittel, alkal. Rk. (Utescher) 850.
 — Fälschung in Deutschland (Lange) 851; in Holland (Lam) 852; in d. Vereinigten Staaten 252. — Konservierung (Hoffmann) 1058. — Wärmewert d. Bestandteile (Stohmann) 833.
 Naphtinoline, hydrierte (Reissert) 694.
 Naphtsultam (Dressel u. Kothe) 692.
 — sulfosäuren (Dressel u. Kothe) 692. 693.
 Naphta-chinonhydrazon (Meldola u. Hanes) 782. 783.
 — rückstände, Verwendung für Heizzwecke in Rußland (Thiess) 259.
 Naphtalin, Bildung bei d. Leuchtgasfabrikation (Bunte) 909.
 — azonaphtol (Meldola u. Hanes) 782.
 — reihe, Sulfierungen (Dressel u. Kothe) 41. 692.
 Naphtazarin, Darst. aus Dinitronaphtalin (Badische Anilin- u. Sodafabrik) 912*.
 Naphtal-chinon (Zincke u. Schmidt) 985. — Halogenadditionsprodukte (Zincke und Schmidt) 984. — Kondensation mit Aldehyden (Wurgaff) 210.
 — — carbonsäuremethylester (Gradewitz) 758.
 — — dichlorimid, Darst. (Bad. Anilin- u. Sodafabrik) 284*.
 — diphenyldihydrofurfuran (Buttenberg) 472.
 — hydrochinon, Kondensation mit Aldehyden (Wurgaff) 210.
 Naphtol (Manasse) 778. — Darstellung aus Naphtylamin (Farbwerke) 351*. 887*. — u. Dichloressigester (Auwers und Haymann) 942. — jodometrische Best. (Küster) 462.
 — chlorphosphin (Kunz) 678.
 — disulfosäuren, aus α -Chlornaphtalindisulfosäuren, Darst. (Oehler) 399*.
 — oxychlorphosphin (Kunz) 678.
 — phosphinige Säure (Kunz) 678.
 — phosphinsäure (Kunz) 678.
 — sulfosäure S., Darst. (Farbwerke) 351*.
 — trisulfosäure (Dressel u. Kothe) 693.
 Naphtyl-amin, Darst. (Tobias) 399*.
 — — disulfosäure (Dressel u. Kothe) 693.
 — — Darst. (Farbenfabriken) 573*.
 — — sulfosäure, Darst. (Tobias) 399*;
 (Farbenfabriken) 575*. 960*.
 — — sulfosäuren (Dressel u. Kothe) 41.
 — — trisulfosäure, Darst. aus Nitronaphtalindisulfosäure (Fischesser & Co.) 888*.
 — benzolsulfamid (Witt u. Schmitt) 682.
 — guanazol (Pellizzari) 208.
 — sulfamin-säure (Tobias) 399*.

- Naphtyl-sulfaminsäuredisulfosäure (Dressel und Kothe) 693.
 — toluolsulfamid (Witt u. Schmitt) 682.
 Naphtylen-diamin, Darst. (Farbenfabriken) 575*.
 — sulfosäuren, zweifach substituierte, Dart. (Farbenfabriken) 888*.
 Narcein, Jodide (Frankforter) 291.
 — natrium salicylicum (Rabow) 489.
 — phenylhydrazon, Wrkg. (Wendel) 60.
 Nassierender Zustand (Andrews) 829.
 Natrium, Spektrum (Eder u. Valenta) 769.
 — amid (Titherley) 75.
 — ammonium, Einw. v. Phosphorwasserstoff (Joannis) 834.
 — carbonat als Urmas (Reinitzer) 714.
 — ferrofulminat (Nef) 735.
 — fluorid, Flüchtigkeit (Waldbott) 268.
 — hydrosulfid, Best. (Ekker) 106.
 — nitrat in Agypten (Mackenzie) 888.
 — nitromethan (Meyer) 281; (Nef) 730.
 — Palladiumbromür (Smith und Wallace) 231.
 — permanganat, Fabrikation (Brock und Hurter) 304*.
 — pyrophosphate (Salzer) 726.
 — sulfat, saures, Verwertung (Chatfield) 636*.
 — superoxyd, Verh. gg. A. (Tafel) 725.
 Natronsalpeter, Fabrikation in Nordchile (Buchanan) 390.
 Natrylhydroxyd (Tafel) 726.
 Nephelin (Harrington) 569.
 — syenit (Harrington) 569. — in Canada (Adams) 568.
 Nervus vagus, zuckerbildende Funktion (Levene) 562.
 Neutral-Grau (Reverdin) 790.
 Neutralisation starker Säuren und Basen (Ruppin) 579.
 Nickel, Analyse (Fleitmann) 177. — Best. (Schmidt) 300; mittels d. Oxalatmethode (Nass) 601. — elektrolytische Best. (Thomälen) 666. — Trennung v. Wismut (Jannasch u. Rose) 716.
 Nikotin (Pinner) 989. — Konst. (Blau) 787.
 — reiche Produkte, Darst. (Schlössing fils) 170.
 — säure (Engler) 240.
 Nikotyrin (Blau) 787.
 Nilblau, Darst. (Badische Anilin- u. Soda-fabrik) 264*.
 Niob-oxy-bromid (Smith u. Maas) 583.
 — chlorid (Smith u. Maas) 583.
 — trioxyd (Smith u. Maas) 584.
 Nitramid (Thiele u. Lachmann) 418.
 Nitranilin, Fabrikation (Pokorný) 556. — physiologische Wirkung (Gibbs und Reichert) 250.
 Nitrifikation (Sickenberger) 491; (Crochetelle u. Dumont) 492.
 Nitrile, synthetische Verss. mit Natrium (Walther) 372.
 Nitro-äthan (Dunstan und Dymont) 273; (Nef) 731.
 — alizarin, Darst. (Farbwerke) 351*; einer Sulfosäure (Farbwerke) 351*.
 — carbonsäure (Perkin u. Cope) 784.
 — amidoazobenzol (Meldola u. Hanes) 286.
 — azobenzol (Meldola u. Hanes) 286.
 — benzhydroximsäurechloride (Werner) 944.
 — benzenyl-amidoxime (Werner) 944.
 — — piperidoxime (Werner) 945.
 — benzoessäure (Oechsner de Coninck) 36. — isomere (Oechsner de Coninck) 36. — thermische Unterss. (Massol) 152.
 — benzol, physiologische Wrkg. (Gibbs u. Reichert) 250.
 — benzolazo-kresol (Meldola u. Hanes) 285.
 — — naphthalin (Meldola u. Hanes) 285.
 — — phenol (Meldola u. Hanes) 286.
 — benzoylhydrazin (Radenhausen) 776.
 — benzylalkohol (Staedel) 675.
 — benzyliden-dinitrophenylhydrazon (Purgotti) 434.
 — — phenylendiamin (Hinsberg u. Funck) 680.
 — campher (Tarugi) 437.
 — diazonaphthaline (Gaess u. Ammelburg) 693.
 — dihydroxydiketopyridin (Sell u. Easterfield) 783.
 — farbstoffe der Rhodaminreihe, Darst. (Farbwerke) 912*.
 — harnstoff (Lachmann u. Thiele) 147.
 — jodazobenzol (Meldola u. Hanes) 286.
 — körper, aromatische, elektrolytisch Reduktion (Gattermann) 361.
 — metaxyloisamid (Beckenkamp) 1033.
 — methan (Meyer) 281.
 — paraffine, Salze (Nef) 729.
 — phenol mit Dichloressigester (Auwers u. Haymann) 943. — physiologische Wrkg. (Gibbs u. Reichert) 250.
 — salicylsäure (Causse) 1053.
 — urethan (Lachmann u. Thiele) 147.
 — verbindungen, Reduktion (Bamberger) 24; (Wohl) 89. — Reduktionsprodukte (Dunstan u. Dymond) 273.
 Nitroso-acetylacetone (Zanetti u. Levi) 47.
 — benzol (Bamberger) 38.
 — phenylhydroxylamin (Wohl) 89.
 Nitrosylschwefelsäure, Elektrolyse (Gutman) 648.
 Niveaualter (Robinson) 306.
 Noir Jais-Diamine 00 (Reverdin) 790.
 Noir-Oxy-Diamine N (Reverdin) 790.
 Norecgonin (Moureu) 845.
 Norgranatamin (Ciamician u. Silber) 94.
 Normethylpiazon (Jacobson) 96.
 Noropiazon (Jacobson) 96.
 Nuclein-basen (Lilienfeld) 55.
 — säure (Lilienfeld) 55; (Kossel u. Nemann) 708. — Gewinnung (Kossel) 708.
 Nucleohiston (Lilienfeld) 55.

Oberflächen-energie d. Ester (Ramsay und Aston) 832. — **v. Mischungen** (Ramsay u. Aston) 831.

— **spannung** (Moore) 647.

Obsidian (Bergetat) 882.

Obstwein (Roesler) 499.

Octanon-2 (Desgrez) 774.

Octanon-3 (Desgrez) 774.

Ol von Erigeron canadense (Meißner) 440. — **fettes, Extraktion** (Mac Ilwaine und Hardingham) 637*.

Öle, äther. (Wallach) 586. 587; **Best. einiger Bestandteile** (Schimmel & Co.) 899. — **Best. d. Kältepunktes** (Gantter) 176. — **fette, Jodabsorption** (Roelofsens) 255. — **pflanzliche, Nachw.** (Schönvogel) 716. — **Raffinieren** (von Schmidt) 934*. — **Trübungstemperatur mit Eisessig** (Jones) 457. — **vegetabilische und animalische, Prüfung** (de la Royère) 116.

Öl-farben für Kunstmalerei (Lotter) 1069.

— **firnisse, gefärbte** (Herran u. Bruneau) 907.

— **gas** (Noyes, Blinks u. Mory) 908.

— **säure, Blasen, Schaum u. Myelinformen** (Quincke) 997. — **Einw. v. NaHSO₃ u. SO₂** (Saytzeff, M. C. u. A.) 271. — **Konst.** (Saytzeff) 272.

Oenanthe crocata, giftige Bestandteile (Pohl) 793.

Önanthotoxin (Pohl) 798.

Önanthyliden (Desgrez) 774.

Oidium lactis (Lang und v. Freudenreich) 102.

Okenit (Clarke) 766.

Oktantetracarbonsäureäthyläther (Haworth u. Perkin jun.) 82.

Oktomethylendiamin (Van Breukerveen) 28.

Oleorefraktometer (de Bruyn) 665.

Oligoklas, Spalt- u. Gleitflächen (Penfield) 528.

Olivenöl, verfälschtes, Best. des Ricinus-öles (di Vetere) 1065.

Olivinfels aus d. Stubachthal (Becke) 880.

Opianylchinaldin (Nencki) 827.

Opiason, Derivv. (Jacobson) 96.

Orange-Diamine G (Reverdin) 790.

Orangenschale (Clayton) 122.

Orcin, Verbb. mit Aldosen (Fischer und Jennings) 35.

Orcylptalid (Bistrzycki u. Oehlert) 743.

Ornithin (Klebs) 235.

Orthoklas (Harrington) 569.

Orthoplumbate der Erdalkalien (Kassner) 727.

Osazone d. Zuckergruppe (Fischer) 750.

Osmotische Spannung eiweißhaltiger Fl. (Hamburger) 577.

Osmotischer Druck (Dieterici) 189; (Moore) 647. — **von Legg** (Ewan) 406.

Oxal-dinitrodiphenylhydrazin (Purgotti) 434.

— **dipikrylhydrazin** (Purgotti) 434.

— **ester** (Anschütz u. Pauly) 25.

Oxal-säure, Einw. d. Lichtes (Richardson) 79.

— **ester** (Bredt) 689.

— **toluid** (Bischoff u. Walden) 309.

Oxalen-diamidoxim (Holleman) 551.

— **monoamidoxim** (Holleman) 551.

Oxalursäure, Metallderivate (Matignon) 149.

Oxalyl-bisbenzylcantharid (Volhard) 946; (Volhard u. Henke) 948.

— **dibenzylketon** (Claisen) 86.

— **diurethan** (Hantzsch) 82.

Oxazin-farbstoffe, blaue beizenfärbende, Darst. (Farbenfabriken) 936*.

— **reihe, Derivv.** (Lauth) 89.

Oxazoline d. Anissäureäther (Rehländer) 686.

Oxime, Dinitrophenyläther (Werner) 235.

— **symmetrische** (v. Miller u. Plöchl) 97.

Oximosulfonate (Divers u. Haga) 74.

Oxomalonsäureester (Anschütz) 25.

Oxy-acetophenon (Biginelli) 205.

— **alkohole, aromatische, Synthese** (Manasse) 778.

— **amidodiphenyl** (Täuber) 753.

— **anthrachinone, Nitroverbb.** (Farbenfabriken) 352*.

— **anthrachinon-farbstoffe, Nitroverbindungen** (Farbenfabriken) 352*.

— **methyläther, Darst.** (Farbwerke) 607*.

— **behensäure, Konst.** (Fileti u. Baldracco) 898.

— **benzäthylenchinolin** (Dzierzowski) 439.

— **benzaldicyanessigester** (Bechert) 364.

— **benzoesäure** (Offermann) 377. 378. — **Methylester** (v. Höhle) 86.

— **benzyl-alkohol** (Lederer) 555; (Manasse) 778. — **Einw. v. Ammoniak u. primären Aminen** (Paal u. Senninger) 371.

— **anilin** (Paal u. Senninger) 371.

— **benzyliden-amidodiphenylmethan** (Fischer u. Schmidt) 932.

— **dinitrophenylhydrazon** (Purgotti) 434.

— **pikrylhydrazon** (Purgotti) 434.

— **benzyltoluidin** (Paal u. Senninger) 371.

— **buttersäure, Ausscheidung bei Diabetes** (Weintraud) 891. — **Derivv.** (Bischoff u. Walden) 310. — **Toluid** (Bischoff und Walden) 310.

— **cellulosen, natürl.** (Smith) 83; (de Chalmot) 148.

— **chinaldincarbonsäure** (Niemientowski) 95.

— **chinolin** (Manasse) 778.

— **chlorphosphine d. aromatischen Amine** (Michaelis u. Schulse) 679.

— **cinchoninsäure** (Claus u. Brandt) 990.

— **cocain** (Einhorn u. His) 440; (Einhorn u. Faust) 440.

Oxydationserscheinungen (Phillips) 5. 225.

Oxydiaterpensäure (Best) 25; (Wagner) 691.

— **dibenzyl-dicarbonsäure** (Gabriel und Posner) 755.

Oxy-dibenzyltricarbonsäure (Gabriel und Posner) 755.
 — dihydrophenonaphtakridin (Schöpf) 986.
 — diphenyl-amin (Deninger) 372.
 — — sulfosäure, Darst. (Aktienges. f. Anilinfabr.) 888*.
 — hämoglobin (Bogomolow) 855. — Kry-
 stalle, Darst. (Arthus u. Huber) 560.
 — hexamethencarbonsäure (Bucherer) 85.
 — iso-buttersäure (Bischoff u. Walden) 310.
 — Nachw. (Berg) 628.
 — — crotonäther (Bernhard) 1038.
 — propylbenzoessäure (Barbier u. Bou-
 veault) 204.
 — lakton (Claisen) 36.
 — ketone, aromatische, Verh. im Tierkörper
 (Nencki) 998.
 — methoxyallylbenzylalkohol (Lederer) 555.
 — methylbenzoessäure (Banse) 675.
 — — benzylalkohole (Lederer) 555.
 — brenzschleimsäure (Fischer) 196.
 — propylbenzylalkohol (Lederer) 555.
 — — toluchinolincarbonsäure (Niemen-
 towski) 95.
 — methylen-campher (Bishop, Claisen u.
 Sinclair) 864. 865.
 — menthon (Bishop, Claisen u. Sinclair)
 868.
 — phenylpropylketon (Bishop, Claisen
 u. Sinclair) 868.
 — — verbb. (Claisen) 778. — Tautomeri-
 sation (Aschan u. Brühl) 690.
 — naphthoessäure (Gradenwitz) 757.
 — nitrotolunitril (Banse) 674.
 — ölgas (Thorne) 959.
 — pentadecylsäure (Taverne) 759.
 — phensäure (Allein u. Gaud) 776.
 — phenyl-cinchonin (Claus und Brandt)
 990.
 — — — säure (Claus u. Brandt) 991.
 — — cumalin (Hesse) 1041.
 — mekonin (Bistrzycki und Oehlert)
 743.
 — — phtalid (Bistrzycki und Oehlert)
 742.
 — propylidenbuttersäure (Johanny) 551.
 — protosulfosäure (Bondzynski u. Zoja) 46.
 — säuren, Derivv. d. ein- u. zweibasischen
 (Bischoff) 412.
 — sebacinsäuren (Weger) 24.
 — terpenylsäure (Best) 25; (Wagner) 691.
 — urethan (Hantzsch) 82.
 — xanthone (v. Kostanecki) 878. — Derivv.
 (König u. v. Kostanecki) 319.
 Ozon, atmosphärisches (Schöne) 545.
 — apparat (Warren) 465.

Palladium, Doppelbromüre (Smith und
 Wallace) 230.
 Pankreasverdauung (Cohn) 998.
 Papainverdauung (Rideal) 617.
 Papayotin (Gehe & Co.) 1054.

Papilionaceen, Knöllchenbildung (Brümmer)
 493.
 Paracotoin (Hesse) 1042.
 Paraffine, Darst. (Meyer) 971. — niedere
 (Meyer) 972.
 Paraldehyd (Desgrez) 774.
 Parapektin (Mangin) 469.
 Patschoulen (Wallach u. Tuttle) 474.
 Patschoulialkohol (Wallach und Tuttle)
 474.
 Pektin (Mangin) 469.
 — säure (Mangin) 469.
 — substanzen (Mangin) 469.
 Pektose (Mangin) 469.
 Pelargoniumöl (Barbier und Bouveault)
 479.
 Pele-Haar (Phillips) 563.
 Pellagra (Pellizzi u. Tirelli) 871.
 Pellote (Heffter) 565.
 Pellotin (Heffter) 565. 1042.
 Penfieldit, Krystallform (Penfield) 528.
 Penicillium glaucum (Cramer) 54.
 Pennin (Klein) 927.
 Penta-acetyläthylscoparin (Goldschmiedt u.
 v. Hemmelmayr) 290.
 — chlorphenol (Barral) 428.
 — decylsäure (Taverne) 759.
 — methencarbonsäure, Synthese (Stauss) 29.
 — methyldicarbonsäure (Perkin jun.) 82.
 Pentosane (Tollens) 82. — Bildung in den
 Pflanzen (de Chalmot) 997.
 Pentosen (Tollens) 82.
 Pepsin, Best. d. fermentativen Kraft (Sa-
 mojloff) 156. — bei Hunden (Schoumow-
 Simanowsky) 58.
 — verdauung, Einfluss der Halogenensäuren
 (Hübner) 156. — Einw. verschiedener
 Säuren (Hahn) 618. — künstl. (Dube) 59.
 Peptone, Best. (Dutto) 1022.
 Per-chloräthylen, bromierte Derivv. (Besson)
 307. — Darst. (Besson) 195.
 — chlorate, Nachw. (Gooch und Kreider)
 343. 494.
 — kohlenensäure (Bach) 480.
 Petitgrainsöl (Schimmel u. Co.) 440.
 Petroleum, Unters. (Riche u. Halphen) 822.
 — siehe Erdöl.
 Pfeffer (Busse) 849.
 Pfefferminzöl (Schimmel u. Co.) 440.
 Pferdefleisch, Nachw. (Jungers) 1067.
 Pflanzen-atmung (Maquenne) 1051.
 — käse (Yabe) 1049.
 — öle, Nachw. (Schönvogel) 716.
 — samen, Analyse (Schulze) 115.
 — wachse, Unterscheidung (W.) 169.
 Phaselin (Osborne) 876. 1049.
 Phaseolin (Osborne) 875. 1049.
 Phenacetin, Trennung von Acetanilid und
 Antipyrin (v. Driessen Marceau) 930.
 Phenacyl-cyanacetat (Klobb) 363.
 — eugenole (Einhorn u. v. Hofe) 752.
 — vanillin (Einhorn u. v. Hofe) 752.
 — — säure (Einhorn u. v. Hofe) 752.

- Phendihydroacimiazine (Paal u. Vanvolxem) 781.
- Phenoxyäthylisochinolin (Damerow) 696.
- Phentriazine (v. Pechmann) 284.
- Phenitidin-azo-naphtol (Witt u. Buntrock) 681.
- azonaphtoläthyläther (Witt und Buntrock) 681.
- Phenetidylcrotonsäureäthylester, Darst. (Riedel) 886*.
- Phenetilmonoxim (Wiechell) 472.
- Phenetol-carbamid, Darst. (Riedel) 885*.
- sulfon (Loth u. Michaelis) 677.
- Phenetylchlorphosphin (Kunz) 678.
- Pheno-naphtakridin (Schöpf) 985.
- naphnazinsulfosäure (Lesser) 682.
- Phenol, Chlorierung (Barral) 428. — und Dichloressigester (Auwers u. Haymann) 942. — Elimination bei hungernden Tieren (Pugliese) 483. — Giftwrg. auf Bakterien (Yabe) 1048. — Veränderung durch das Licht (Bach) 318.
- alkohole, Synthese (Lederer) 555.
- chlorphosphin (Kunz) 678.
- phtaleinanhydridanilid (Albert) 944.
- Phenole, Löslichmachen (Helmers) 911*.
- physiologische Wirkung (Gibbs und Reichert) 250. — Schmelzpunkte (Béhal u. Choay) 84. — Verh. d. Natriumsalze gg. Mono- u. Dichloressigester (Auwers u. Haymann) 942.
- Phenolith des Suc d'Araules (Gonnard) 1060.
- Phenyl-acetoxymaleinimid (Volhard und Henke) 950.
- acetylbuttersäure (Vorländer) 470.
- acetylen (Deagrez) 775.
- äthoxy-maleinsäure (Volhard u. Henke) 950.
- — benzoylimid (Volhard u. Henke) 950.
- äthoxynaphtotartazoniumchlorid (Witt u. v. Helmolt) 681.
- äthyl-amin (Kann u. Tafel) 746.
- — nitrit (Kann u. Tafel) 746.
- — harnstoff (Kann u. Tafel) 746.
- akridin (Vaubel) 840. — Krystallform (Beckenkamp) 1082.
- amido-malein-anil (Bischoff u. Walden) 312.
- — imid (Volhard u. Henke) 950.
- oxyvaleriansäure (von Miller und Plöchl) 98.
- arabinosazon (Fischer) 751.
- atitakonsäure (Stobbe und Klöppel) 676.
- azimido-benzol (Witt u. Schmitt) 683.
- — naphtalin, Sulfosäure (Witt und Schmitt) 683.
- benzoesäure (Rassow) 1035.
- brenztraubensäure, Entstehung v. Oxy-laktonen (Erlenmeyer jun. und Knight) 676.
- Phenyl-campfersäureanhydrid (Bureker u. Stabli) 589.
- carbaminsäuremethylether (Lengfeld u. Stieglitz) 38.
- chininsäure (Claus u. Brandt) 991.
- chinolin (Fettback) 589.
- — säureimid (Engler) 240.
- chlorphosphin (Michaelis) 678.
- cinchoninsäure (Fettback) 589. — Amido-derivv. (Doebner u. Ferber) 590.
- cyanisocarbostyryl (Guareschi) 211.
- dihydro-resorcylsäure (Vorländer) 470.
- — resorcin (Vorländer) 470.
- diketo-cyklohexan (Knoevenagel) 743.
- hexamethylen (Michael) 673.
- dimethyl-amido-chinolin (Doebner und Ferber) 590.
- — cinchoninsäure (Doebner und Ferber) 590.
- — pyrazol (Sjollema) 432.
- — nitromethan (Konowaloff) 83.
- — oxypyrazolon (Knorr und Pachorr) 464*.
- — pyrazolon, β -resorcylsaures (Petit u. Fèvre) 489.
- dioxythiazoleessigsäure (Tambach) 664.
- dithiobiazolon-sulphydrat (Busch) 748.
- — sulfosäure (Busch) 748.
- essigsäureanilid (Bischoff und Walden) 311.
- glykolsäure, Nachw. (Berg) 628.
- gruppe, Einführung in cyclische Verb. (Möhlau) 372.
- hexahydrobenzoesäuren, stereoisomere (Rassow) 1035.
- hydrazincarbin (Curtius u. Dedichen) 842.
- hydrazidonitrotolunitril (Banse) 674.
- hydrazin (Vaubel) 208; (Berthelot) 282.
- Löslichkeit (Otto) 684. — Formiate (de Vries) 153. — Laktat (de Vries) 153.
- hydrazine, alkylsubstituierte, Kondensation mit o-Oxybenzalchlorid (Roos) 886*.
- Kondensation mit Salicylaldehyd (Ross) 183*.
- Thionylverbindungen (Klieisen) 677.
- hydrazon (Einhorn u. v. Hofe) 752.
- hydrazonoxaloxylfumarinsäure (Ruhemann) 42.
- hydroxy-maleinimid (Volhard u. Henke) 949. 950.
- — pyridazondicarbonsäure (Ruhemann) 42.
- hydroxylamin (Wohl) 89; (Bamberger) 206; (Lumière, Gebr., und Seyewetz) 907.
- imido-carbonsäurediäthyläther (Smith) 39.
- — chlorameisensäureäthyläther (Smith) 39.
- — thiocumazon (Paal und Commerell) 782.

- Phenyl-isocyanat (Werner und Buss) 688.
 — Rk. mit Aldoximäther (Beckmann) 375.
 — isopropylamin (Konowaloff) 83.
 — isoxazonimid (v. Meyer) 91; (v. Rothenburg) 556.
 — isuretin (Nef) 738.
 — ketotetrahydrochinazolin (Paal u. Vanvolxem) 781.
 — lakton (Erlenmeyer jun. und Knight) 677.
 — methyl-äthoxypyrazol (Walker) 288.
 — — guanazol (Pellizzari) 208.
 — — hydantoin (Cuneo) 656. 657.
 — — pyrazol (Knorr) 425.
 — — — carbonsäure (Sjollema) 432.
 — — pyrazolon (Knorr) 421.
 — — pyridazoncarbonsäure (Ruhemann) 43.
 — naphtimidazol-phenylcarbonsäure (Fischer) 978.
 — — propionsäure (Fischer) 978.
 — naphtylamin, Monosulfoss. (Lesser) 682.
 — naphtylen-diamin (Fischer) 978.
 — — harnstoff (Fischer) 978.
 — nitromethan, Darst. (Gabriel) 945.
 — oxäthylmethylpyrazolon, [Darst. (Knorr) 182*.
 — oxychinolin (Niementowski) 95; (Fettback) 590.
 — oxycinchoninsäure (Fettback) 590.
 — oxytoluchinolin (Niementowski) 95.
 — pentahydrothiodiazthin (Busch) 749.
 — propyl-amin (Senfter u. Tafel) 746.
 — — harnstoff (Senfter u. Tafel) 746.
 — — keton (Claisen) 779.
 — — phenylthioharnstoff (Senfter u. Tafel) 746.
 — — pyrazol (Knorr) 422.
 — — carbonsäure (Sjollema) 432.
 — pyrazolon (v. Rothenburg) 81.
 — selenhydrat (Krafft u. Lyons) 869.
 — telluridbromid (Krafft u. Lyons) 870.
 — telluroxyd (Krafft u. Lyons) 870.
 — thioamidodihydroimidazol (Fischer und Hunsalz) 684.
 — thiocarbaminsäurephenylester (Eckenroth u. Kock) 40.
 — thiotetrahydrochinazolin (Paal u. Commerell) 782.
 — toluchinolin (Niementowski) 95.
 — tolylformazyl-ameisensäuren (v. Pechmann) 284.
 — — benzol (v. Pechmann) 284; (v. Pechmann u. Runge) 284.
 — — wasserstoffe (v. Pechmann u. Runge) 284.
 — triazol (Pellizzari) 780.
 — turanosazon (Fischer) 750.
 — xylosazon (Fischer) 750.
 Phenylen-diamin, Kondensation mit Form-
 aldehyd (Durand, Huguenin & Co.)
 350*.
 Phenyl-diamindisazophenylendiamin (Vau-
 bel) 747.
 — dijdodidtracetat (Willgerodt) 237.
 — dijdodidtrachlorid (Willgerodt) 237.
 — oxaminsäure (Bad. Anilin- und Soda-
 fabrik) 885*.
 Phenylphenylhydrazin (Graebe u. Räteanu)
 475.
 Phloretin (Ciamician und Silber) 240. —
 Konst. (Michael) 951.
 Phloroglucin (Goldschmiedt u. v. Hemmel-
 mayr) 290; (Counceler) 864.
 Phonolithie in Nordböhmen (Blumrich) 68.
 Phonolithische Gesteine aus d. Black Hills
 (Pirsson) 810.
 Phoron, Einw. auf Äthylenamin (Guareschi)
 198.
 Phosphate, Best. d. Phosphorsäure (Wagner)
 494. — natürliche (Paturel) 491. —
 Wirkungswert (Klien) 493.
 Phosphoniumjodid, Einw. von Chlor (Cain)
 648.
 Phosphor, Best. in Kohlen u. Koks (Lychen-
 heim) 535; mit molybdänsaurem Ammon
 (v. Jüptner) 813. — Geschwindigkeit d.
 Oxydation (Ewan) 580. — maßanaly-
 tische Best. im Stahl (Noyes u. Froh-
 man) 535.
 — — fleischsäure (Farbwerke) 935*.
 — luteowolframsäure, Spaltungsprodukte
 (Kehrmann u. Böhm) 281.
 — molybdänsäure (Alvisi) 271.
 — pentachlorid (Schiff) 549.
 — pentoxyd (Biltz) 16.
 — probe, Eggertzsche (v. Jüptner) 449.
 — säure (Mylius; Salzer) 167. — Best.
 (Johnson; Day und Bryant) 298; der
 citratlöslichen (Ross) 111; nach d. Citrat-
 methode (Glaser) 714; als Magnesium-
 pyrophosphat (Neubauer) 111; in Thomas-
 schlacken u. Phosphaten (Wagner) 494;
 durch Titrierung d. gelben Nd. (Kilgore)
 1018. — bodenlösliche, physiologischer
 Wert (Stoklassa) 616. — Kondensations-
 prodd. mit Schwefelsäure (Friedheim u.
 Moskin) 21. — officinelle (Huguet) 167.
 — volumetrische Best. (Langer) 600.
 (Glücksman) 601. — verunreinigte
 (Salzer) 228. — wasserlösliche, maß-
 analytische Bestimmung (Glaser) 814. —
 Wirkungswert (Märcker) 594.
 — — düngung (Märcker) 174.
 — — triglykolsäureanilidester (Bischoff u.
 Walden) 308.
 — — wasserstoff, Darst. (Retgers) 772.
 — zinn, Unters. (Teed) 114.
 Phosphoreszenz (Jackson) 225; (Pictet)
 769.
 Photochemische Wirkung (Joly) 791.
 Phtal-benzylisomid (Hoogewerf und van
 Dorp) 556.
 — dicyanessigäther (Locher) 363. 470.

- Phthal-dihydrazondicyanessigäther (Locher) 363.
 — imidonitrotolunitril (Banse) 674.
 — phenonanilid (Fischer u. Hepp) 983.
 — säure, Isoimide (Hoogewerff und van Dorp) 556.
 Phthalyl-amidodiphenylmethan (Fischer und Schmidt) 982.
 — homotaurin (Lehmann) 673.
 — hydrazin (Curtius) 843.
 Picein (Tanret) 327.
 Piccol (Tanret) 328.
 Pikolinsäureamid (Engler) 240.
 — anilid (Engler) 240.
 Plkrinsäure, Best. (Kutusow) 932.
 Pikryl-azoimid (Purgotti) 434.
 — phenylhydrazin (Purgotti) 434.
 Pilze, Membranen (Winterstein) 524. — neues Kulturgefäß (Wakker) 699. — Zellmembran (Gilson) 874.
 Pimelinketon (Looff) 200.
 Pinakolin (Claisen) 779.
 Pinen-derivate, Ketone (Urban und Kramers) 239.
 — glykol (Wagner) 692.
 Pinol (Wallach) 587.
 — glykol (Wallach) 888. 589.
 — hydrat (Wallach) 589.
 Pinoresinol (Bamberger) 889.
 Pipecolin, weinsaures (Ladenburg) 99.
 Piperazin (Gordon) 710. — Darst. (Farbenfabriken) 184*.
 Piperidin (Vaubel) 840. — Einw. auf Acetessigester (Ahrens) 696; v. Chloroform und Ätzkali (Ahrens) 696.
 Piperidoacetal (Strömer u. Burkert) 882.
 Pipette, automatische (Greiner) 825.
 Planktonexpedition (Fischer) 52.
 Plastische Masse (Hemmer) 263*.
 Platin, Haloidsalze (Pigeon) 410.
 — metalle (Erdmann) 727.
 — tonung (Liesegang) 541.
 Plattenturm, Lunge-Rohrmann'scher (Lasche) 902; (Lunge) 903.
 Plattenverfahren, Verbesserung (Kruze) 101.
 Polyzofarbstoffe mit Amidonaphtoldisulfosäure in Mittelstellung (Cassella & Co.) 573*. — Erzeugung auf der Faser (Cassella & Co.) 936*.
 Polymethacrylsäure (Bischoff u. Walden) 310.
 Portlandcement (Stillman) 299.
 Potential d. Wasserstoffes u. einiger Metalle (Neumann) 143.
 — differenzen zwischen Metallen u. Elektrolyten (Rothmund) 827.
 Präparatenstudien, kritische (Sörensen) 547.
 Prinzip der größten Arbeit (Berthelot) 226.
 Propaldehydin (Hinsberg u. Funcke) 680.
 Propan (Meyer) 972.
 Propenylphenylenamidin (Hinsberg und Funcke) 680.
 Propionnitril (Nef) 732.
 Propionsäure, Löslichkeit (Margulies) 271.
 Propionyl-ameisensäuretoluid (Bischoff u. Walden) 310.
 — phenol, Verh. im Tierkörper (Nencki) 998.
 Propyl-acetamid (Chancel) 417.
 — acetamide (Chancel) 978.
 — amin, geschwefelte Abkömmlinge (Lehmann) 673.
 — Derivate (Chancel) 417.
 — anisamid (Rehländer) 687.
 — benzhydroxamsäure (Lossen) 861.
 — benzol (Bamberger u. Williamson) 213.
 — chlormethyläther (Favre) 469.
 — cupretn (Grimaux, Laborde u. Bourru) 154.
 — glucosid (Fischer u. Beensch) 759.
 — hexamethylen (Bamberger u. Williamson) 213.
 — propylidenamin (Chancel) 417. 972.
 — pulvinsäuremethylester (Schenck) 948.
 Propylen (Berthelot) 29.
 Proteide des Baumwollsamens (Osborne u. Voorhees) 993. — d. Weizensamens (Osborne u. Voorhees) 524.
 Proteinfähnliche Substanzen (Lilienfeld, L.) 478.
 Proteinsubstanzen, Bildung in Pflanzenzellen (Löw) 1049.
 Protokatechualdehyd, aromatische Sulfoderivv. (Chemische Fabrik auf Aktien) 886*.
 Protokatechusäure (Offermann) 878.
 Protoplasma, lebendes (Löw) 244. — Myelinformen (Quincke) 996.
 Prunose (Garros) 317.
 Pseudo-conhydrin (Engler u. Bauer) 541; (Engler u. Kronstein) 241.
 — cumochinon (Nietzki u. Schneider) 83.
 — cumol, Derivv. (Nietzki u. Schneider) 83.
 — cumyljodidchlorid (Willgerodt, C.) 874.
 — dicotoin (Hesse) 1041.
 — lösung (Linder u. Picton) 507. 508.
 — pelletterin (Tanret) 46.
 Ptilolit (Clarke) 766.
 Ptomain aus dem Harn Krebskranker (Griffiths) 214. — aus dem Harn von Pleuritiskranken (Griffiths) 1000. — neues (Lepierre) 664.
 Ptomaine, Nachw. (Pareau u. Hofman) 257.
 Ptyalinogen (Latimer u. Warren) 248.
 Pulver, rauchloses, Fabr. (Guttmann) 396.
 Pulvin-aminsäure (Volhard u. Henke) 948; (Schenck) 947.
 — anilinsäure (Schenck) 947.
 — dimethylaminsäure (Schenck) 948.
 — hydroxamsäure (Schenck) 948.
 — methylaminsäure (Schenck) 947.
 — naphtylaminsäure (Schenck) 947.
 — phenylhydrazinsäure (Schenck) 948.

- Pulvin-piperidinsäure (Schenck) 948.
 — säuredilakton (Volhard) 946.
 — säureester (Schenck) 947.
 Purpurincarbonsäure (Perkin und Cope) 785.
 Pyrazin (Wolff) 374. — Homologe, Darst. (Farbenfabriken vorm. Bayer & Co.) 503*.
 Pyrazine, Darst. (Gabriel) 503*.
 Pyrazol (Vaubel) 840. — Konst. (Knorr) 422.
 — carbonsäure (Knorr) 426.
 — derivate (Walker) 288. — Darst. (Knorr) 182*.
 — reihe (Knorr) 422. — Tautomerie (Knorr) 421.
 — tricarbonsäure (Rosengarten) 431.
 Pyrazolin-dicarbonsäuremethylester (von Pechmann) 419.
 — reaktion (Knorr) 422.
 Pyrazolon (v. Rothenburg) 558.
 Pyridin, Amido- u. Nitroderivate (Marckwald) 438. — Verbb. mit Permanganaten (Klobb) 94.
 — carbon säuren, Ester u. Amide (Engler) 240.
 — derivate, Synthese aus Aldehyden und Benzoylpiperidin (Rügheimer) 379.
 — dicarbon säure (Rügheimer) 380.
 — reihe (Ruhemann) 42; (Marckwald) 43.
 Pyridylphenylthioharnstoff (Marckwald) 44.
 Pyrit, Bestim. des Schwefels (Johnson) 1017.
 Pyrite, Aufschließen mittels Natriumsuper-
 oxyd (Glaser) 715.
 Pyrodin (Vaubel) 840.
 Pyrogallol, Verbb. mit Aldosen (Fischer und Jennings) 35.
 — glykoisochinolin (Nencki) 827.
 — phthalid (Bistrzycki u. Öhlert) 743.
 — wismut (Vittorio) 925.
 Pyro, siehe: Brenz.
 Pyrokatechinglykoisochinolin (Nencki) 327.
 Pyrokatechuglykophenyltriazin (Dzierz-
 gowski) 429.
 Pyrometer (v. Jüptner) 722.
 Pyronin (Möhlau u. Koch) 1087.
 Pyrostibit (Baubigny) 1056.
 Pyroxylin (Field) 541.
 Pyrroarsenit (Igelström) 1060.
 Pyrrolverbindungen, Synthese aus Nitroso-
 ketonen (Zanetti u. Levi) 420.
 Pyruvinsäure (Simon) 205.
 — amyldäther, Rotationsvermögen (Simon) 404.
 Quecksilber, Best. bei Ggw. v. Jod (Fran-
 çois) 715. elektrolytische Best. (Thom-
 sälen) 666. — Trennung von Kupfer
 (Smith u. Spencer) 297.
 — chlorid, Flüchtigkeit (Arctowski) 649.
 — chlorür, Molekulargewicht (Fileti) 548.
 — Molekularzustand d. Dampfes (Harris
 u. Meyer) 193.
 Quecksilber-dämpfe, Erkennung in d. Luft
 (Gaglio) 452.
 — formamid (Fischer u. Grützner) 738.
 — jodid, Sublimation (Berthelot) 939.
 — luftpumpe, selbstthätige (Kahlbaum)
 137; (Morley) 185.
 — oxyd, Anw. bei der Analyse (Smith u.
 Heyl) 596.
 — pikrat (Varet) 840.
 — ureometer (Barbéra) 297.
 — thermometer, verbessertes (Niehls) 306.
 Raffinadezucker, flüssiger (Jeep) 490.
 Raffinadkupfer, amerikanisches, Analyse
 (Keller) 1020.
 Rahm, Verbuttern (Hittcher) 712.
 Rauch, Heizkraft (Tatlock) 541.
 Reaktion, Anderson'sche (Cossa) 210.
 Reaktionsgeschwindigkeit (Trevor u. Kort-
 right; Carrara u. Zoppellari) 9.
 Reben, Schneiden (Sansone) 392.
 Rechtscoaine (Einhorn u. Faust) 440.
 Refraktometer (Féry) 505.
 Refraktometrische Unters. (Eijkman) 1.
 Regulierungsvorrichtung für Minderdrucke
 (Krafft) 306.
 Reibung, innere (Thorpe u. Rodger) 191.
 — der Lösungen (Jäger) 406.
 Reishier, Darst. (Calmette) 394.
 Reismehl, Fälschung 166.
 Reiter, Sicherheitsvorrichtung (Parker) 1025.
 Resacetophenon (Wechsler) 87.
 — kalium, Einw. von Jodmethyl (Gregor)
 746.
 Resalgin (Petit u. Fèvre) 489.
 Resacetophenon, Verh. im Tierkörper
 (Nencki) 998.
 Reserveprotein in Pflanzen (Daikuhara)
 1050.
 Resorcin, Rkk. (Ferraro) 953. — Verbb.
 mit Aldosen (Fischer u. Jennings) 34.
 — dichlorphosphin (Knauer) 679.
 — dioxychlorphosphin (Knauer) 679.
 — grün, Entwicklung auf Geweben (Po-
 korný) 133.
 Resorcyphthalid (Bistrzycki u. Öhlert) 742.
 Respiration, siehe: Atmung.
 Respiration d. Blätter (Maquenne) 329.
 Respirations-apparat (Hoppe-Seyler) 526.
 — versuche am gesunden Menschen (La-
 ves) 526.
 Rhamnose, Drehungsvermögen (Gernae)
 275.
 Rhodamine, dialkylierte (Bad. Anilin- u.
 Sodafabrik) 544*.
 Rhodan-glykobrenzkatechin (Dzierzowski)
 429.
 — glykopyrogallol (Dzierzowski) 429.
 Rhodanide, Fabrikation (Crowther u. Ros-
 siter) 1024*.

- Rhodansilber (Liesegang) 791.
 Rhodeoretinsäure (Taverne) 760.
 Rhodinol, Konst. aus Pelargoniumöl (Barbier u. Bouveault) 517.
 Rhodiumbasen, Konst. (Jørgensen) 963.
 Rhyolithe (Bergeat) 882.
 Ricinelaidsäure (Mangold) 272.
 Ricinestearolsäure (Mangold) 272.
 Ricinusöl, Best. (Morpurgo) 179; in verfälschtem Olivenöl (di Vetere) 1065.
 — säure (Mangold) 272.
 Rinderdünger aus Ungarn (Märcker) 174.
 Ring $C_6N_2O_2$ (Angeli) 521.
 Ringäpfel, amerikanische (Filsinger) 592.
 Ringssysteme, Konst. (Marckwald) 200.
 Robbenöl (Chapman u. Rolfe) 301.
 Roggen, verdorbener (Thal) 1002.
 — korn, wirtschaftlich wertvolle Bestandteile (Fischer) 178.
 — mehl, kornradehaltiges (Lebedeff) 851.
 Rohbenzole aus Koksofengasen (Lunge u. v. Kéler) 1070.
 Roheisen, Siliciumgehalt (Rubricius) 390.
 Rohrzucker, Polarisation (Neumann, S.) 455. — Best. der Alkalinität (Nevole) 456.
 Rosanilin, Leukobase (Genvresse) 89. — Sulfon (Genvresse) 88.
 Roskastanienextrakt, Prüfung auf Saponin (v. Schulz) 629.
 Rostschutzmittel (Evers & Co.) 934*.
 Rotationsvermögen, Änderung mit der Temperatur (Le Bel) 404. — gelöster Körper (Freundler) 139. — organ. Verb. (Piutti) 577. — Wechsel d. Vorzeichens 353.
 Rotfärbung der Sardinien (Auché) 1053.
 Rotspießglaserz (Baubigny) 1056.
 Rotsbacillus, Biologie u. Chemie (Kresling) 103.
 Rubidium, Doppelchloride und Bromide (Walden) 836.
 — sulfat, Krystallographie (Tutton) 228.
 Rubreserin (Ehrenberg) 439.
 Ruß, Gewinnung (Schneller und Wisse) 899*.
 Ruthenium, Nitroschloride (Howe) 269.
 Rutil (Brauns) 444.
- Saccharin, Anw. u. Nachw. (Wauters) 818.
 Saccharimetergrade, Verhältnis zu Kreisgraden (Rimbach) 770.
 Saccharomyces cerevisiae (Ban) 1067.
 Sadebaumöl, Nachw. (Jaworowski) 220.
 Säure-amide, Konst. (Cohen) 655.
 — azide (Curtius) 842.
 — ester, Darst. mittels aromatischer Sulfos. (Kraft u. Roos) 885*.
 — farbstoff, grünblauer, der Triphenylmethanreihe (Gesellsch. f. chem. Industrie) 960*.
 — fuchsin (Vaubel) 907.
- Säure-hydrazide (Curtius) 842.
 — imide, Beständigkeit (Miolati) 274. — Verh. im Organismus (Köhne) 296.
 Säuren mit Alkoholfunktion (Berg) 628. — fette, Konst. (Lieben) 549; Oxydation (Margulies) 271. — isomere, Wärmewert (Stohmann) 916. — komplexe anorganische (Friedheim) 19; (Kehrmann und Böhm) 231; (Alvisi) 271. 360. — ungesättigte (Fittig) 968.
 Safran, Fälschungen (Hanausek) 488. — Unters. (Kayser) 898.
 Safranin (Witt u. Buntrock) 681.
 Sahara, Einw. der Sande und Wasser auf die Cemente und hydraulischen Kalk (Perret) 1019.
 Salicylälthylenchinolin (Dzierzowski) 439.
 Salicyl-aldehyd, Phenylhydrazone (Biltz) 745.
 — metaphosphorsäure, Darst. (Schultze) 503*.
 — oxyllessigsäure (Auwers u. Haymann) 943.
 — säure, Best. (Barthe) 116; Äktienges. f. Anilinfabr.) 886*. — u. Oxybenzoesäure (Auwers u. Haymann) 943.
 Saligenin, synthetische Darst. (v. Heyden) 657.
 Saliretazin (Paal u. Senninger) 371.
 Salpetersäure, chem. reine (Valentiner u. Schwarz) 74. — Darst. (Lunge und Lyte) 262*.
 Salpeter, Gehalt an Perchlorat (Häussermann) 513. — Reinigung v. Perchlorat (Panatović) 904.
 Salpetersäure, Nachweis kleiner Mengen (Lunge u. Lwoff) 254.
 Salpetrige Säure, Best. (Král) 854. — Nachweis kleiner Mengen (Lunge und Lwoff) 254.
 Salpetrigsäureanhydrid (Lunge u. Porschnew) 771; (Ramsay) 937.
 Salzbildung in alkoholischer Lsg. (van Deventer u. Cohen) 14.
 Salze, anorgan., Löslichkeit (v. Laszczynski) 724. — Verflüchtigung während d. Verdampfung (Bailey) 145. — Wechsels. (Gädicke) 546.
 Salzlösungen, Beziehung zwischen d. Dichte und dem Molekulargewicht des gelösten Salzes (Charpy) 356.
 Salzpaare, reciproke (Meyerhoffer) 405.
 Salzsäure, Kondensation (Lasche) 902; (Lunge) 903.
 Santonin, Rkk. (Ferraro) 953.
 Sapokresol (Wolf) 169.
 Saponin, Nachw. (v. Schulz) 629.
 Saprol (Pfuhl) 333.
 Sarkinid (Penfield) 807.
 Sauerstoff, Atomgewicht (Meyer u. Seubert) 938. — Ausscheidung aus chromophyllhaltigen Zellen (Engelmann) 481. — Best. im W. (Boot) 598. — elektrolytische Darst. (Cohn) 542*. — Nachw. kleiner Mengen (Phillips) 6.

- Sauerteiggärung (Lehmann) 102.
 Scammonin (Poleck) 828.
 Scammoniumharz (Spigatis) 992.
 Schafmilch (Meissl) 389; (Pizzi) 848.
 Schalenblende von Mies (Becke) 1056.
 Schiefsbaumwolle (Field) 541.
 Schiefspulver, poröses, rauchschwaches (Glaser) 935*.
 Schizosaccharomyces octosporus (Beijerinck) 614.
 Schlacke, Analyse (Thomason) 258.
 Schlackenprobe, Gold- und Silberverlust (Mason u. Bowman) 114.
 Schlangengift (Calmette) 158.
 Schleiföl (Fiebig) 999*.
 Schleimsäure, Nachw. (Berg) 628.
 Schlempermilch (Ohlsen) 486.
 Schmelzen, Best. d. Volumänderung (Töpler) 646.
 Schmelzpunkt von Gemischen isomorpher Salze (Küster) 828. — Regelmäßigkeiten (Cohn) 405.
 Schmelzung durch d. elektrischen Bogen (Moissan) 643.
 Schmelzwärmen einiger organischer Verb. (Bruner) 771.
 Schmirröle, Bestim. der Zähigkeit (Daw) 463.
 Schokolade, Fälschung (Depaire) 1004.
 Schüttelwerk (Maull) 305.
 Schüttelvorrichtung (Peters u. Rost) 1029.
 Schwefel, Best. d. Feinheitsgrades (Vigna) 267; im Harn (Moreigne) 1061; in organ. Substanzen (de Koninck u. Nihoul) 348; im Pyrit (Johnson) 1017; in Pyriten (Gladding) 297; in Sulfiden (Jannasch) 109. — gasförmiger (Rotten) 224*. — gefällter, Löslichkeit in CS₂ (Tittinger) 267. — Geschwindigkeit der Oxydation (Ewan) 580. — oxydierende Wrkg. der Luft (Pollacci) 74. — Vork. in Rußland (Helmhacker) 624.
 — kohlenstoff (Arctowski) 17.
 — säure, Bildung im Organismus (Smith, W. J.) 484; (Salkowski) 528. — Darst. (Gilchrist) 389. — Erstarrung (Pictet) 961. — Konzentration (Lunge und Abenius) 902. — malsanalytische Best. (Windisch) 108.
 — wasserstoff, kalorimetr. Best. (Huyse) 108. — unvollkommene Verbrennung (Rotten) 224*.
 Schweflige Säure, flüssige, spez. Wärme (Mathias) 647. — malsanalytische Best. (Vitali) 175. — im Weine, toxische Wirkung (Schaffer und Bertschinger) 958.
 Schwefigmolybdänsäure Salze (Rosenheim) 650.
 Schweißfett, Analyse (Halphen) 716. — polizeiliche Kontrolle d. Verkehrs (Hefelmann) 670. — Unters. (Späth) 497.
 Schweißseisen, Darst. aus Rohlappen (v. Jüptner) 127.
 Schwermetalle, Titrieren mit Natriumsulfid (Neumann) 897.
 Scoparin (Goldschmidt und v. Hemmelmayr) 290.
 Scopolamin (Schmidt) 952.
 Sebacinsäure (Weger) 24; (Anderlini) 79.
 Sebacylsäure (Haworth u. Perkin jun.) 82.
 Sedimentation (Lehmann) 7. 190.
 Seide, spez. Gew. (Silbermann) 135.
 Seifen, Fettsäuregehalt 910. — überfettete (Moffatt) 541.
 — Verh. in Ggw. v. W. (Krafft und Stern) 313.
 Sekretbehälter, schizolytogene (Sieck) 330.
 Sekrete (Tschirch) 330.
 Sekundärelemente, thermochemische Vorgänge (Streintz) 403. 1030.
 Seien, Verb. v. Wasserstoff (Pélabon) 267.
 Selenetine (Carrara) 416.
 Selenide, Darst. (Krafft u. Lyons) 369.
 Semeru (Knüttel) 879.
 Septikämied. Ringeltauben (Leclainche) 560.
 Serpentin des Rothenkopfs (Model) 69.
 Serum, siehe: Blutserum.
 Serum-albumin (Engel) 155.
 — arten, antitoxisch wirkende (Roux) 1001.
 — globulin (Engel) 155.
 Sesquiterpene (Wallach u. Tuttle) 474.
 Shikimilacton, bromiertes (Traube) 1033.
 Sicherheitslampe (Clowes) 641.
 Siedepunkt (Linebarger) 185.
 Siedepunkte, neue (Gernhardt) 137.
 Siedegesetz (Dühring) 141.
 Siedepunkt (Trevor und Kortright) 9. — Regelmäßigkeiten (Cohn) 405.
 Siedepunkte homologer Verb. (Walker) 226.
 Siedetemperaturen, spondierende (Dühring; Nernst) 142.
 Siedeverzug, Verhütung (Gernhardt) 137.
 Silber, Best. (Smith und Spencer) 297. — elektrolytische Best. (Thomälen) 666. — Extraktion (Mac Arthur, Ellis und The Cassel Gold Extracting Company) 502*. — kolloidales (Schneider) 966. — metallisches, Lsgg. (Lea) 837. — Reduktion des Sulfides durch Wasserstoff (Phillips) 887. — Rückgewinnung (Přivozník) 346. — Trennung vom Kadmium (Smith und Spencer) 297.
 — bromid, Löslichkeit (Valenta) 270.
 — chlorid, Löslichkeit (Valenta) 270.
 — diamminkobaltnitrit (Jörgensen) 963.
 — jodid, Löslichkeit (Valenta) 270.
 — probe, technische (Dewey) 536.
 — rhodanid (Liesegang) 791.
 — salse, Verb. mit Ammoniak (Joannis u. Croizier) 22.
 Silicium-chloroform (Gattermann u. Weinlig) 359.

- Silicium-hexachlorid** (Gattermann u. Weinlig) 359.
 — **mesoxalsäure** (Gattermann n. Weinlig) 359.
 — **oktochlorid** (Gattermann u. Weinlig) 359.
 — **tetrachlorid** (Gattermann u. Weinlig) 359.
Silicooxalsäure (Gattermann u. Weinlig) 359.
Silikate (Knapp) 537. 605. — **Aufschließung** durch Eisenoxydul und Manganoxxydul (Sachse und Becker) 667. — **Best. des Eisenoxxyduls** (Pratt) 535.
Smirgel von Naxos (Tschermak) 1011.
Smithsonit (Soubeur) 1057.
Soda, Fabrikation (Hurter u. Omholt) 303*.
Sodalith (Harrington) 569.
Solutol (Engler u. Dieckhoff) 926.
Solveol (Engler u. Dieckhoff) 926.
Son-mat-Dau (Bertrand) 99.
Sonnenblumenöl (Holde) 79.
Sonnenlicht, Jodwert (Rideal, S. u. A. W.) 577.
Sonnenstrahlung, Einfl. auf Stoffzers. (Rubner u. Cramer) 331. — **Messung** (Cramer) 331.
Sophorin, identisch mit Cytisin (Plugge) 920.
Sorig Berapi (Knüttel) 879.
Spaltpilze, Essig bildende (Hausen) 920.
Speisefette (Wallenstein u. Finck) 487.
Sperminum (Pöhl) 564.
Spiritosen (Wichmann) 487. — **Best. fremder Substanzen** (Jorissen) 816.
Spiritus, Best. d. Fuselöls (Glasenapp) 1065.
Stärke, Abbau durch Diastase (Lintner) 426. — **Abbau zu weingeistl. Prodd.** (Zulkowski u. Frans) 918. — **durch alkoholische Gärung** (Munsche) 220. 300; **Vergleichung d. Methoden** (Stone) 1022. — **Veränderung durch heisses Glycerin** (Zulkowski u. Frans) 918.
Stahl, Analyse (Bamber) 815. — **Best. d. C 255; (Lunge u. Lwoff) 450; (Noyes u. Frohmann) 535. — chemische Unters.** (Schneider) 112. — **chromierter u. wolframiert** (Behrens u. van Linge) 631. — **Formen d. Kohlenstoffs** (Müller) 788. — **Struktur** (Osmond) 538. — **Zustand des C** (Arnold u. Read) 127. 517.
Stalagmiten (Phillips) 568.
Stallmist, Ausnutzung d. Stickstoffs (Kühn, J.) 493. — **Stickstoffverluste** (Stoklassa) 800.
Status nascens (Andrews) 829; (Gregory) 1031.
Staurolith (Rammelsberg) 927.
Steine, kalkhaltige, Härten (Moreau) 542*.
Steinkohlen, Best. d. P (Lychenheim) 535.
Unters. (Fischer) 908. — Vers. unter Wasser (Arth) 395.
 — **funde, angebliche, in d. Eifel** (Hauchecorne) 66.
 — **grubenwasser, Zus.** (König) 382.
 — **teerdestillation, Praxis** (Köhler) 635.
Steinmeteorite, neuer Typus (Hinrichs) 929.
Steinsalzlager (Istrati) 546.
Stellungsisomerie, Einfl. auf d. Drehungsvermögen (Goldschmidt u. Freund) 854.
Stereoisomerie (Claus) 9.
Stereochemie (Combes) 11.
Stichbasalte in der Lausitz (Hasard) 1018.
Stickoxyd, Einw. auf Metalle (Emich) 546.
Stickoxydul, physikalische Eigenschaften (Villard) 15.
Stickstoff (Phillips) 6. — **Best. im Chilesalpeter** (Strohmer) 449; **in Düngemitteln** (Bredow) 449; **im Harn** (Voit) 844; (Moreigne) 1062; **in Nitraten etc.** (Krüger) 298; **nach Kjeldahl-Wilfarth und nach Stock** (Cavazzani und Cecconi) 600. — **freier, Aufnahme durch d. Senf** (Lotay) 482; **Aufnahme durch Nichtleguminosen** (Nobbe u. Hiltner) 707. — **in d. Mohnkapseln** (Clautriau) 793.
 — **ausscheidung bei den Menschen** (Formánek) 58; (Schaumann) 157.
 — **bilanz bei Kranken, die an Herzklappenfehlern leiden** (Schneider) 999.
 — **halogenverbindungen** (Lengfeld u. Stieglitz) 87.
 — **kohlenoxyd** (Curtius u. Heidenreich) 941.
 — **säuren, Best. sehr kleiner Mengen** (Lunge u. Lwoff) 254.
 — **trioxyd** (Lunge u. Porschner) 771.
 — **wasserstoffsäure, Salze** (Berthelot und Vieille) 228.
Stiefelwiche 261.
Stilbencarbonensäure (Gabriel u. Posner) 755.
Stoffverbrauch, Einfl. d. Behaarung (Rubner) 331.
Stoffwechsel (Pick) 55; (Munk) 1051. — **Einfl. des Sulfonals u. Trionals** (Sehannmann) 710. — **fettleibiger Menschen** (v. Noorden u. Dapper) 333. — **respiratorischer, im Diabetes mellitus** (Weintraud u. Laves) 526. 527.
Streptokokken d. gelben Galt (Adametz) 873.
Stromboli (Knüttel) 880.
Streptococcus pyogenes (Pane) 704.
Strontium-Palladiumbromür (Smith und Wallace) 231.
Strontiumphosphat (v. Woyczynski) 18.
Strychnin, Nachw. (Ipsen) 178. — **Nachw. und Best.** (Cushman) 461. — **Verh. bei d. Vitalischen Rk.** (Vitali) 816.
Stutenmilch (Meissl) 885.
Styridendiacetessigester (Werner und Knövenagel) 662.
Suberon, Unters. (Markownikoff) 24.
Sublimatlösungen, Beständigkeit (Vignon) 167; (Burcker) 339. 562.
Succinendiamidoxim (Holleman) 551.
Succinimid (Miller) 274.
Succinodimid, Krystallform (Traube) 1033.
Succinyl-bernsteinsäureäthylester (Vorländer) 658.
 — **phenylhydrazid** (Vorländer) 658.

- Sälsweine (Pinette, J.) 490. — künstliche, Zus. (Scherpe) 1058.
- Sulfäthyl-acetophenon (Auwers u. Beger) 320.
- anilid (Auwers u. Beger) 319.
- benzoessäure (Auwers u. Beger) 319.
- benzoessäureamid (Auwers u. Beger) 320.
- benzoessäurethioanilid (Auwers u. Beger) 320.
- benzophenon (Auwers u. Beger) 319.
- Sulfazotate (Divers u. Haga) 74.
- Sulfide, Darst. (Krafft u. Lyons) 369.
- Sulfoamidoveriansäure (Töhl u. Framm) 382.
- Sulfobenzoessäurechlorid, Reduktionsprod. (Jones) 35.
- Sulfonal, Einfl. auf d. Stoffwechsel (Schanmann) 710.
- Sulfone, aromatische (Genvresse) 88.
- Sulfo-piperidid (Töhl u. Framm) 382.
- säuren, aromatische, Darst. (Aktienges. f. Anilinfabrikation) 183*.
- Sulfurpraecipitatum, Löslichkeit in Schwefel (Tittinger) 267.
- Sulfuvinursäure, Bildungsweise (Boettinger) 741.
- Syndiazo-amidobenzol (Bamberger) 686.
- verbindungen (Hantzsch) 923.
- System Hermite (Klein) 159.
- Tabaksextrakt (Schlösing fil.) 170.
- Tabakrauch (Kissling) 386.
- Talgtiter, Best. (Kaplan) 1022.
- Talit (Fischer) 196.
- Talose (Fischer) 195.
- Tamarinden, Verwendung zur Weinverfälschung (Kallbrunner) 392.
- Tanacetone (Baeyer) 437; (Wallach und Schrader) 474.
- Tannigen (Meyer) 621.
- Tannin, baktericide Eigenschaften (Walliczek) 244.
- Tantalsäure (Smith u. Maas) 583.
- Tartronsäure (Allein u. Gaud) 776.
- Tathams Prozess (Thorne) 959.
- Tautomerie (Knorr) 425; (Brühl) 643. 770.
- Teer, präparierter, Prüfung (Lunge) 536.
- farbstoffe, Nachw. in Wein (Ludwig) 453.
- Tellur, Verbb., toxikologische Wirkungen (Bokorny) 999.
- Telluride, Darst. (Krafft u. Lyons) 369.
- Tellursäure, jodometrische Best. (Gooch u. Howland) 626.
- Temperaturerniedrigung beim Erstarren v. Gemischen (Paternò u. Montemartini) 915.
- Terebinsäure (Barbier u. Bouveault) 204. 205.
- Terepentin (Renard) 362.
- Terephthalaldimonsäureester (Ingle) 777.
- Terpene (Wagner) 287; (Wallach und Schrader) 472; (Wallach) 586. 587.
- Terpenone d. Carvongruppe (Baeyer) 435.
- Terpenreihe, Ortsbestimmungen (Baeyer) 435.
- Terpentinöl, finländisches (Aschan u. Hjelt) 910.
- Terpineol (Wallach) 587. 588.
- Tetanusgift (Fermi u. Pernossi) 48; (Harnack u. Hochheim) 334.
- Tetra-acetylphloretin (Ciamician u. Silber) 241.
- bromkohlenstoff, Darstellung (Farbwerke) 884*.
- chlorchinon, Darst. (Barral) 428. — Einw. von PCl_5 (Barral) 469.
- hydro-anilin, Nitrit (Noyes u. Ballard) 37.
- — carbazol (Zanetti u. Levi) 747. 748.
- — carvoxim (Wallach u. Schrader) 473.
- — chinoxaline (Hinsberg u. König) 695.
- — cymole (Wagner) 287.
- — diphenylchinoxalin (Hinsberg u. König) 695.
- — ketobenzol, Derivv. (Knoevenagel) 660.
- — naphthalsäure (Zengelia) 950.
- — naphtholin (Reissert) 694.
- — naphthoessäure (Rassow) 1035.
- — naphthylamin (Noyes u. Ballard) 37.
- — toluidin (Klages u. Knoevenagel) 663.
- — toluylsäure (Einhorn u. Willstätter) 365.
- methyl-brasilin, Krystallform (Seeng) 291.
- — diacetylpyrokoll (Zanetti u. Levi) 420.
- — diamidodiphenyläthylidenoxyd (Möhlau u. Koch) 1037.
- — — naphthylendiamin, Darstellung (Aktienges. f. Anilinfabrikation) 264*.
- — — benzhydrol (Weil) 89.
- — — cyanid, Darst. (Weil) 720*.
- — — benzophenon (Vaubel) 639.
- — — pyrazol (Knorr) 430; (Oettinger) 432.
- — — methylen dicarbonsäure (Perkin jun.) 82.
- — — nitroazobenzol (de Bruyn u. van Leeen) 555.
- — nitrodimesityl (Jannasch u. Weiler) 775.
- — oxybenzophenon (Komarowsky u. Kostenecki) 862.
- — phenylpyridin (Schmidt u. Knoevenagel) 660.
- — propylharnstoff (Chancel) 417. 973.
- Tetrazofarbstoffe (Thompson und Moore) 304*.
- Thallium, Atomgewicht (Lepierre) 18.
- carbonat, saures (Giorgis) 773.
- silbernitrat (Betgers) 442; (Penfield u. Kreider) 530.
- tartrate (Scharizer) 1034.
- trijodid (Wells u. Penfield) 18.
- Theobromin, Best. im Kakao (Hilger u. Eminger) 462. — Trennung v. Coffein (Kunze) 179.
- Thermalwasser v. Monte Irone (Nasini u. Anderlini) 72.
- Thermometer, verbessertes (Niehls) 306.
- Thiazoline der Anissäurereihe (Rehlander) 686.

- Thio-acetylaceton** (Angeli u. Magnani) 27.
 — äpfelsäure (Tambach) 664.
 — anilin (Hofmann) 976.
 — benzol (Loth u. Michaelis) 677.
 — biazoldisulphhydrat (Busch) 749.
 — chinazoline (Paal und Commerell) 373;
 (Paal u. Vanvolxem) 781.
 — cumazon (Paal u. Commerell) 373.
 — cumothiazon (Paal u. Commerell) 782.
 — dimethylisoxazol (Angeli u. Magnani) 27.
 — form (Thoms) 924.
 — — äthylamid (Nef) 782.
 — hydantoinessigsäure (Tambach) 664.
 — hypophosphate (Friedel) 518.
 — miazine (Paal u. Vanvolxem) 781.
 — naphтол-äthyläther (Loth u. Michaelis) 677.
 — — methyläther (Loth u. Michaelis) 677.
 — phenol, gebromte (Töhl u. Schultz) 978.
 — phenetol (Loth u. Michaelis) 677.
 — phenol u. Dichloressigester (Auwers u. Haymann) 944.
 — — äther, Anw. d. Friedel-Crafts'schen Rk. (Auwers u. Beger) 319.
 — propylamin (Lehmann) 673.
 — semicarbazid (Jaffé) 154.
Thioninfarbstoffe, beizenfärbende, aus Nitrosoderivv. (Nietzki) 934*.
Thionyl-anisol (Loth u. Michaelis) 677.
 — chlorid, Einw. auf anorgan. und organ. Verbb. (Moureu) 510; (Loth u. Michaelis) 677.
 — hydrazon (Klieeisen) 677.
 — phenetol (Loth u. Michaelis) 677.
 — phenylhydrazon (Klieeisen) 677.
 — verbindungen, neue (Michaelis) 368.
Thomas-phosphat (Märcker) 174.
 — — mehle, Wirkungswert (Märcker) 594.
 — schlacke (Wagner) 801. — Best. der Phosphorsäure (Wagner) 494.
Thone, nitralthaltige, Oberegypens (Sickenberger) 491.
Thonerde, Fabrikation aus Thonen (Heibling) 904. — Reduktion durch Wasserstoff (Warren) 727.
Thorium, Verbb., toxikologische Wirkgg. (Bokorny) 999.
 — metaoxyd (Locke) 962.
Thujaöl (Wallach u. Schrader) 474.
Thujon (Wallach u. Schrader) 474.
Thymo-chin-dinitranilid (Leicester) 204.
 — — dinitrotoluid (Leicester) 204.
 — — methylphenazin (Leicester) 204.
 — chinon (Wallach u. Schrader) 473.
 — tinalkohol (Manasse) 778.
Titan, Trennung vom Eisen (Baskerville) 300.
 — säure, Best. in Eisenerzen 451.
Titration mit Fehling'scher Lsg. (Bredow) 448; (Král) 448.
Titrierapparat (Sidersky) 531.
Toläthyl-benzhydroxylamin (Lossen) 863.
 — tolhydroxylamin (Lossen) 863.
Tolan (Buttenberg) 471; (Desgrez) 775.
 — derivate, Synthese (Fritsch) 471.
Tolbenzhydroxamsäure (Lossen) 862.
Tolenylamidoximäthyläther (Lossen) 863.
Tolhydroxamsäure (Lossen) 860.
Tolidin, Kondensation mit Formaldehyd (Durand, Huguenin & Co.) 350*.
Tolualloxazin, Oxydation (Kühling) 686.
Toluidin, saure Sulfate (Hitzel) 158.
 — azonaphтолäthyläther (Witt u. v. Hel-molt) 681.
Toluidine, physiologische Wrkg. (Gibbs u. Reichert) 250.
Toluido-dextrosecyanid (v. Miller u. Plöchl) 97.
 — galaktosecyanid (v. Miller u. Plöchl) 97.
Tolunitril (Banse) 674.
Toluol-azoformasyll (v. Pechmann) 284.
 — azokresetol (Jacobson u. Piepenbrink) 981.
 — azokresol (Jacobson u. Piepenbrink) 981.
 — sulfamide, naphtylierte (Witt u. Schmitt) 682.
 — sulfonamid, Reinigung (von Heyden, Nachf.) 935*.
 — syndiazotoluid (Hantzsch) 373.
Toluylendiamin, Einw. v. Phosphortri- und Pentachlorid (Hinsberg) 679.
Toluyl-säure (Banse) 674.
 — — amid (Banse) 674.
 — säuren, hydrierte (Einhorn und Willstätter) 367.
Tolyl-äthoxylnaphto-stilbazoniumchlorid (Witt u. v. Hel-molt) 681.
 — — tartrazoniumchlorid (Witt und von Hel-molt) 681.
 — anthranilsäure (Kahn) 476; (Locher) 476.
 — guanazol (Pellizzari) 207.
 — imido-ameisensäureäthyläther (Smith) 38.
 — — carbonylchlorid (Smith) 38.
 — — cumothiazon (Paal u. Commerell) 782.
 — indoxazen (Heidenreich) 92.
 — isocyanid (Smith) 38.
 — ketotetrahydrochinazolin (Paal u. Vanvolxem) 781.
 — methyl-indolcarbonsäureäthyläther (Walker) 238.
 — — pyrazolon (Walker) 239.
 — naphtylendiamin (Fischer) 979.
 — phenyl-formasyll-ameisensäure (v. Pechmann) 284.
 — — — benzol (v. Pechmann) 284.
 — tetrahydrothiochinazolin (Paal u. Commerell) 373.
 — thiotetrahydrochinazolin (Paal u. Commerell) 782.
Tonalit d. Rieserferners (Becke) 67.
Tonen von photographischen Silberbildern (Namiä) 792.
Topas, chemische Struktur (Jannasch und Locke) 61. — optische Beobachtungen (Thaddeff) 1058. — v. Texas (Kunz) 810.
 — Zus., physikalische Eigenschaften (Penfield u. Minor jun.) 808.

- Torf, Dest. (Dvorkovitz) 395.
 — mull, keimtötende Wrkg. (Löffler und Abel) 699.
 Trachyte (Bergeat) 882.
 Transpiration (Stahl) 615.
 Trauben, sicilianische (Oliveri) 499.
 — säfte, Reifestudien (Barth) 129.
 — säure, synthetische Bildg. (Pollak) 737.
 — zucker, Ausscheidung bei Diabetes (Bohland) 890. — Best. (Gaud) 668. — Nachw. (Jaworowski) 537.
 Trehalose (Bourquelot) 482.
 Tri-acetonamin (Guareschi) 197.
 — acetyl-dibromgallussäure (Sisley) 153.
 — — gallussäure (Schiff) 519; (Cazeneuve; Sisley) 975.
 — äthyl-cyklohexatrien (Combes) 419.
 — — phloroglucin (Combes) 151. 420.
 — — selenin (Carrara) 417.
 — — trimethyltrimethylentrisulfon (Lomnitz) 275.
 — allyltrimethyltrimethylentrisulfon (Lomnitz) 275.
 — ammoniumorthophosphat (Schottländer) 1019.
 — azol (Pellizzari u. Cuneo) 168. 341. — Synthese (Pellizzari) 780.
 — benzalhexit (Fischer) 196.
 — benzoylmethan (Bernhard) 1039.
 — benzyl-pyridin (Rügheimer) 379. 380.
 — — trimethyltrimethylentrisulfon (Lomnitz) 275.
 — brom-acetonitril (Broche) 552.
 — — brenztraubensäure, Harnstoffabkömmlinge (Boettinger) 741.
 — — chinolin (Claus u. Ammelburg) 381.
 — — essigsäureäthylester (Broche) 552.
 — — salol, Zers. durch d. tierischen Organismus (Fajans) 250.
 — chlor-acetonitril (Broche) 552.
 — — äther (Fritsch u. Schumacher) 468.
 — cuminylpyridin (Rügheimer) 380.
 — cyandibenzyl (Gabriel u. Posner) 754.
 — hydroxymethylanthrachinon (Perkin u. Hummel) 847.
 — kresol (Engler und Dieckhoff) 926. — Desinfektionswert (Hammerl) 925.
 — methyl-bernsteinsäureester (Bredt) 689.
 — dihydrochinolinazobenzol (Ferratini) 787.
 — — gallussäure, trockene Dest. des Calciums (Arnstein) 282.
 — — hydroxylamin (Dunstan u. Goulding) 272.
 — — indol (Ciamician u. Boeris) 785.
 — — phenylpropylammoniumjodid (Senfter u. Tafel) 746.
 — — pyrazol (Knorr) 430; (Oettinger) 431.
 — — pyrazolon (v. Rothenburg) 553.
 — — pyrogallol (Arnstein) 282.
 — — trimethylentrisulfon (Lomnitz) 274.
 — methylen (Berthelot) 29. — Einw. des Chlors (Gustavson) 839.
 — nitro-benzol (de Bruyn u. Van Leent) 554.
 Tri-nitro-dibutyltoluol (Baur) 276.
 — — naphthol (Meldola u. Hanes) 783.
 — — — äthyläther (Meldola u. Hanes) 783.
 — — naphthylamin (Meldola u. Hanes) 783.
 — — phenylhydrazin (Curtius u. Dedichen) 842.
 — oxybenzophenon (Komarowsky u. Kostanecki) 362; (Nencki) 976.
 — phenyl acetylketohezen (Werner und Knoevenagel) 662.
 — — benzol (Vieth u. Knoevenagel) 661.
 — — carbäthoxylketohezen (Vieth und Knoevenagel) 661.
 — — carbinol, Sulfon (Genvresse) 88.
 — — dicarboxäthylpyridin (Schmidt und Knoevenagel) 660.
 — — methan, gefärbte und ungefärbte Derivate (Rosenstiehl) 89. — Sulfon (Genvresse) 88.
 — — — farbstoff, beizenfärbender, aus p-Nitrobenzaldehyd u. Salicyls. (Farbwerke) 639*.
 — — — farbstoffe (Vaubel) 841. — Verhalten gegen naszierendes Brom (Vaubel) 394. 907.
 — — pararosanilinfarbstoffe, alkylierte. Darstellung ihrer Trisulfosäuren (Geigy u. Co.) 639*.
 — thio-acetylaceton (Angeli u. Magnani) 28.
 — — dimethyl-isoxazol (Angeli u. Magnani) 28.
 — — — phenylpyrazol (Angeli und Magnani) 28.
 Trinkwasser, Best. d. CO₂ (Kippenberger) 495. 627. 854. — Prüfung (Duclaux) 559.
 — Reinigung und Sterilisierung (Oppermann) 622.
 Trional, Einf. auf d. Stoffwechsel (Schaumann) 710.
 Triplit (Penfield) 807.
 Triploidit (Penfield) 807.
 Triäthyltrimethyltrimethylentrisulfon (Lomnitz) 275.
 Trocken-kasten (Nass) 642. — verbesserter (Hoffmeister) 825.
 — schrank (von Wülcknity) 505. — aus Aluminium (Meyer) 1028. — mit Luftmantel (Gawalowski) 1026.
 Tropin (Moureu) 328.
 Truxen (Liebermann) 87.
 Truxillsäuren (Lange) 87.
 Tuberkelbacillen (Nishimura) 703. — Biologie u. Chemie (Kreeling) 103. — Ernährungsphysiologie (Proskauer u. Beck) 995.
 Tuberkulöse Organe, Cellulosegehalt (Nishimura) 703.
 Türkisch-Blau (Reverdin) 790.
 — rotölseife, Darst. (Knobloch) 263*.
 Turbine (Peters u. Rost) 1030.
 Turmalin (Tschermak) 1012.
 Tyrotoxinon (Dokkum) 486.
 Tyrotoxin (Dokkum) 486.

Typhus-bacillen, Nachw. im W. (Grimbert) 243.
 — bakterien des Stralauer Rohrwassers (Günther) 710.
 — infektion (Stern) 334.

Über-chlorsäure, Nachweis (Gooch und Kreider) 343. 494.
 — schwefelsaure Salze, Rkk. (Elbs) 407.
 — wallungsharze (Bamberger) 889.
 Ulexin, identisch mit Cytisin (Partheil) 993.
 Umwandlungselement (Cohen und Bredig) 353.
 — punkte, Best. (Cohen) 12.
 Undekation (Fileti u. Ponzio) 339.
 Unguentum Hydrargyri cinereum, Unreinheiten (Mylus) 167.
 Unterschweifige Säure (Schär) 937.
 Uranyl, Tripelacetate (Wyruboff; Maumené) 192.
 Urazol (Pellizzari u. Cuneo) 168. 341.
 Urbanit (Igelström) 1060.
 Ureometer (Barbéra) 297.
 Urethan (Hantsch) 32.
 Urobilin (v. Starck) 57.

Vakuumwasserbad für Temperaturen von 100° und darüber (Baumann und Horn) 137.
 Valenzkörper (Knorr) 424.
 Valeraldehyd (Friedel) 27.
 Vanadin-säure, Reduktion und Titration (Browning) 628.
 — saures Natron, Einw. von Salzsäuregas (Smith u. Hibbs) 549.
 Vanilläthyltetrahydrochinolin (Nencki) 327.
 Vanillin, Darst. (Périgne, Lesault & Co.) 504*.
 — alkohol (Manasse) 778.
 — säure (Goldschmiedt u. von Hemmelmayr) 290.
 Variscit aus Utah (Packard) 62.
 Vaseline, Prüfung (La Réole u. Dupin) 668.
 Vaseline 167.
 Vellosin, Wrkg. (Schultze) 60.
 Veratrin, Rkk. (Ferraro) 953.
 Veratrol, Derivv. (Heinisch) 281.
 Veratrumsäure, Derivv. (Heinisch) 281.
 Verbindungen, Unterscheidung von Gemischen (Hartog) 580.
 Verdampfungswärme d. gesättigten Alkohole (Lougouine) 915.
 Verdauung durch Papain (Rideal) 617. — ohne Fermente (Béchamp) 157. — durch Pankreas (Cohn) 998. — durch Pepsin, Einw. verschiedener Säuren (Hahn) 618.
 Verfüchtigung durch d. elektrischen Bogen (Moissan) 643.
 Vergoldung v. Glas (Mayan) 905.
 Verkettungen, Anomalien (Bischoff und Walden) 193.
 Verschlussvorrichtung für Flaschen (Mauil) 402.

Vesuvian (Klein) 927.
 Vibrio der asiatischen Cholera (Maassen) 242. — Ivanoff (Isaef u. Ivanoff) 52. — Metschnikovi (Pfuhl) 242; (Weibel) 700.
 Vibrionen, Linksmilchs. bildende (Gosio) 701.
 — arten, die im Flusw. vorkommenden (Wernicke) 711.
 Victoriaweine (Wilkinson) 259. 539.
 Vinyl-benzoësäure (Zincke u. Schmidt) 985.
 — benzoylcarbonsäure (Zincke u. Schmidt) 985.
 — chinolin (Methner) 951.
 Viskosimeter (Kissling) 1027. — einfaches (Wendriner) 723.
 Vitin (Seifert) 704.
 Vulkanit (Hobbs) 876.
 Volumänderungen v. Gasen (v. Recklinghausen) 579.
 Vorlesungsversuche (Elbs) 407.
 Vulkane, mexikanische (Sapper) 881.
 Vulkanische Ereignisse 1893 (Knüttel) 879.
 Vulpinsäure, Synthese u. Konst. (Volhard) 945.
 — äthylester (Schenck) 948.
 — propylester (Schenck) 948.

Wachssubstanz (Seifert) 704.
 Wage, Westphal'sche (Liverseege) 722. — Sicherheitsvorrichtung für Reiter (Parker) 1025.
 Wagnerit (Penfield) 807.
 Waldpflanzen, Futterwert (Schmitz-Dumont) 804.
 Waschvorrichtung (Mauil) 305.
 Wasser, Apparat zum Probenehmen (Burgess) 598. — bakteriologische Unters. (Kyll) 441. — Bindung in anorganischen Salzen (Kosmann) 359. — Extraktion d. gelösten Gase (Harvey) 218. — Filtration (Kümmel) 161. — hygienische Beurteilung (Kruse) 50. — reines (Kohlrausch u. Heidweiler) 265. — spezifische Wärme unter konstantem Volum (Bartoli und Stracciati) 770. — Sterilisation (Grimbert) 441. — Unters. (Couvée) 930; durch Wasserstoffsuperoxyd (Laser) 854. — Veränderungen in der spez. Wärme (Bartoli u. Stracciati) 770. — Zus. (Maumené) 408. — der Stadt Basel, Zus. (v. Chomski) 52. — d. Ocker u. Aller, Zus. (Beckurts) 848. — siehe Leitungswasser, Fluswasser etc.
 — bad für Temperaturen über 100° (Baumann u. Horn) 137.
 — dichte Gewebe, Darst. (Rous u. West) 638*. — Bedrucken (Frankenburg und Weber) 636*. — Fabrikation (Birnbau) 637*.
 — färben für Kunstmaler (Lotter) 1069.
 — gas in Amerika (Lange) 135; (Bredel) 260.

- Wasser-gehalt, Best. (Penfield) 531; (Zulkowski u. Poda) 532.
- proben, Entnahme aus verschiedener Tiefe (Gonçalves) 698.
- stoff, Absorption in W. (Steiner) 75. — Atomgewicht (Meyer u. Seubert) 938. — Durchgang durch eine Palladiumwand (Ramsay) 510. — Verflüssigung (Dewar) 725.
- superoxyd, Anwendung zur Wasseruntersuchung (Laser) 854. — atmosphärisches (Schöne) 17. — Vork. in grünen Pflanzen (Bach) 480. — Zerlegung durch Fermente (Goldstein) 442.
- Wein (Roesler) 499. — alter (v. Raumer) 498. — Best. d. schwefligen Säure 955; des Zuckers (Bornträger) 855. — Beurteilung (Niederstadt) 170. — Fälschung durch Tamarinden (Kallbrunner) 392. — Nachweis des Abrastols (Ferrière) 462; von Teerfarbstoffen (Ludwig) 453. — v. Viktoria (Wilkinson) 259. — vollständige Analyse (Delaye) 462. 818. 933. — siehe auch Weine.
- Weine, californische (Krug) 789. — Extraktbest. (Omeis) 1021. — Fälschung 166. — Gehalt an SO₂ (Schaffer und Bertschinger) 959. — Glyceringehalt (Kulisch) 461. 495. 629. — künstlich gefärbte (Rinzaud) 129. — Mannitgärung (Basile) 498. — von Salzböden (Turie) 606. — saure Bestandteile (Aslanoglou) 856. — sicilianische (Oliveri) 499. — Tessiner (Vinassa) 129. — ungarische (Wartha) 789. — Veränderungen der schwefligen Säure (Chuard u. Jaccard) 129. — siehe auch Wein.
- gärung (Fabre) 539.
- säure, Derivate (Bischoff und Walden) 312. — Nachweis (Berg) 628. — Oxydation (Fenton) 416.
- äther mit aromatischen Radikalen (Freundler) 85.
- — dinaphtalid (Bischoff u. Walden) 312.
- — ditoluid (Bischoff u. Walden) 312.
- statistik für 1892 (Moritz) 820.
- stein, Ersatzmittel (Wadman) 163. — Löslichkeit in A. (Roelofsen) 232.
- vergärung (Schnell) 498.
- Weißwein von beanstandeter Zus., Analyse (Gawalowski) 905. — siehe auch Wein.
- Wichse, Darst. (Feld) 960*.
- Widerstand, Best. von Elektrolyten mit konstanten oder mit Wechselströmen (Kohlrausch) 832.
- Willemit, Krystallformen (Penfield) 63.
- Wismut, elektrolytische Best. (Thomälen) 667. — Trennung v. Nickel (Jannasch u. Rose) 716; von Zink (Jannasch und Rose) 716.
- nitrosalicylat (Causse) 1053.
- salze (Fischer u. Grützner) 966.
- Wismut-silberlegierungen, Abtreiben (Smith) 538.
- Wolfram, Verbb., toxikologische Wirkgg. (Bokorny) 999.
- eisen (de Benneville) 126. — Legierungen (de Benneville) 962.
- trioxyd (Schiff) 549.
- Wolle, Beizen mit Chrom (Liechti und Hummel) 132.
- Wollfett, Abscheidung v. Wollwachs (Jaffé u. Darmstädter) 934*. — Bestimmung d. Chlors (Lohmann) 901; (Benedikt) 902. — Leg. in Benzin (Kleemann) 463*. — Nachw. von Chlor (Spiegel) 340. — Zerlegung in seine Bestandteile (Meyer) 463*. — siehe Adeps lanae.
- Würze, Rohrzuckergehalt (Prior) 393. — stickstoffhaltige Bestandteile (Amthor) 131.
- Wulfenitkrystalle, hemimorphe, von Neumexiko (Ingersoll) 767.
- Wurtzit (Souheur) 1057.
- Xanthin-basen (Jacob) 484.
- körper, Best. im Harn (Salkowski) 456; (Krüger u. Wulff) 933.
- stoffe (Krüger) 483.
- Xylol als Lösungsmittel bei kryoskopischen Unters. (Paternò u. Montemartini) 915.
- Xylosazon (Fischer) 750.
- Xylose (Councler) 864.
- Xylylanthranilsäure (Kaufmann) 476.
- Ylangol (Reychler) 155.
- Ylang-Ylangöl (Reychler) 155.
- Yttrium (Rowland) 516.
- Zähigkeit fester Körper (Dewar) 226.
- Zahnpulver (Mylius) 167.
- Zeolithe, Konst. (Clarke) 765.
- Ziegenmilch (Meissl) 385; (Pizzi) 848.
- Zimmtsäure, Derivv. (Edeleanu u. Zaharia) 208. — entzündungsregende Eigenschaften (Spiro) 336.
- tolyläther (Edeleanu u. Zaharia) 209.
- Zincum sulfuricum, Prüfung (Salzer) 535.
- Zink, Best. mittels der Oxalatmethode (Nass) 601. — Trennung von Wismut (Jannasch u. Rose) 716.
- erze, analytische Unters. (Jensch) 715. — Unters. (Meyer) 845.
- oxyd, künstl. Krystalle (Ries) 806.
- platten für die Verwendung als Lithographenstein (Forest u. Bucholz) 501*.
- staub, Wertbest. (Bach) 113; (Meyer) 452.
- Zinn, elektrolytische Best. (Thomälen) 667. — graue Modifikation (Stockmeier) 409. — kolorimetrische Bestimmung kleinster Mengen (Budden und Hardy) 625. — schneller Nachweis (Denigès) 627. — Trennung u. Best. (Meugin) 452.

- Zinn-Bleilegerungen, Umschmelzen (Wiesengrund) 391.
 — sulfid, in Ammoniumcarbonat lösliches (Schmidt) 939.
 Zirkon (Pratt) 767. — Abscheidung (Baskerville) 299. — Prüfung der Chloride (Venable) 299.
 Zucker, Analyse (Gird) 913. — Best. (Brodow) 448; (Král) 448; (von Schröder, Bartel u. Schmitz-Dumont) 718. 819; (Allein und Gaud) 818; in Mosten und Weinen (Bornträger) 720; mit Fehling'scher Lösung (Killing) 454. — Bildung im tierischen Organismus (Baldi) 248. — Fehlerquellen beim Nachweis im Harn (Johnson) 453. — Nachw. kleiner Mengen im Harn (Heinebuch) 115; (Focke) 453; (Allen) 628; (Quirini) 453; (Bizzari) 454. — Raffination ohne Knochenkohle (von Lippmann) 392. — reduzierender, Best. (Nihoul) 179; (Prager) 630. — Titrierung in Weinen (Bornträger) 855. — Verbb. mit mehrwertigen Phenolen (Fischer u. Jennings) 34. — Verhalten gegen reine Hefen (Fischer u. Thierfelder) 360.
 — arten, Umlagerungen unter dem Einfl. von Ferment und Zelle (Cremer) 245. — Verbb. mit primären Hydrazinen (Radenhansen) 776.
 Zuckers-bildende Funktion d. N. vagus (Levene) 562.
 — fabrikation, Gebrauch von Schwefel (Geerligs) 128.
 — fabriken neuer Froschlaich (Koch und Hosaeus) 703.
 — rohr, Best. der Rohfaser (Beeson) 115. — Unters. der Knoten und Internodien (Beeson) 258. — Düngung (Märcker) 175. — Ertrag und Zus. (Märcker) 595. — Nährstoffbedürfnis (Hellriegel) 616. — Nährstoffverbrauch und Stoffbildung (Strohmer, Briem u. Stift) 170.
 — säfte, Alkalität (Claassen) 605. — Klären (Geerligs) 633. — Neutralität (Claassen) 606. — Verdampfen (Strohmer) 497.
 — säure (Allein u. Gaud) 776.
 — waren, Unters. (Stift) 1023.
 Zustand, kritischer (Ramsay) 407. — naszierender (Gregory) 1031.
 Zustandsgleichung von Van der Waals (Bakker) 356.
 Zwetschenbranntwein (Vedrödi) 452.

Druckfehler.

- S. 142 Z. 7. v. o. statt 42 lies: 52.
 S. 406 Z. 22 v. o. statt direkt lies: der Art.
 S. 407 Z. 4 v. o. statt isotonische lies: isosmotische.
 S. 648 Z. 10 v. u. statt angew. lies: anorg.
 S. 1036 Z. 19 v. o. statt Fluorime lies: Fluorine.

Verzeichnis der Abbildungen.

1. Refraktometrische Unterss. (Eijkman) 2.
2. Löslichkeitskurven (Arctowski) 23.
3. Best. des S in Sulfiden (Jannasch) 109.
4. Quecksilberluftpumpe (Kahlbaum) 138.
5. Best. d. Kältepunktes der Öle (Gantter) 176.
6. und 7. Siedeapparat (Linebarger) 185.
8. Quecksilberluftpumpe (Morley) 186.
9. Best. des S im Harn (Schulz) 217.
10. Extraktion der im W. gelösten Gase (Harvey) 218.
11. Best. des Jods (Villiers u. Fayolle) 219.
12. Unters. von Milch, Wasser und Lab (Schaffer) 223.
13. Destilliervorrichtung (Kohlrausch und Heidweiler) 265.
14. Quecksilbervolumeter (Barbéra) 297.
15. Schüttelwerk (Maull) 305.
16. Waschflasche (Maull) 305.
17. Apparat für konstantes Niveau (Robinson) 306.
18. Kaliapparat (Kyll) 342.
19. Absorptionsapparat (Kyll) 342.
20. Best. des N im Harn (Voit) 344.
21. Schmelzbarkeit des Glases (Niehls) 390.
22. und 23. Dampfdichtebest. (Schall) 401.
24. Bunsenbrenner mit Sicherheitskorb 402.
25. Muffelofen (Aubin) 402.
26. Verschlussvorrichtung für Flaschen (Maull) 402.
- 27 u. 28. Benzolkern (Vaubel) 427.
29. Ozonapparat (Warren) 465.
- 30 u. 31. Gasbaroskop (Bodländer) 465.
32. Unters. der Fette (Thörner) 496.
33. Trockenschrank (Wülc knity) 505.
34. Darst. von Chlor (Gooch und Kreider) 511.
35. Titrierapparat für Saftuntersuchung (Sidersky) 531.
36. Best. des Wassergehaltes (Penfield) 532.
37. Entwässerung hygroskopischer Substanzen (Zulkowski und Pola) 533.
38. Teerprüfer (Lunge) 536.
- 39 und 40. Messung von Gasreaktionen (v. Recklinghausen) 579.
41. Apparat zum Probenehmen v. Wasser (Burgess) 597.
- 42 und 43. Best. des O im W. (Boot) 593.
44. Heberansauger (Bohn) 642.
45. Extraktionshülse (Schleicher u. Schüll) 642.
46. Regulieren der Temperatur (Nass) 642.
47. Extraktionsapparat (Milone) 643.
48. Elektrolyse der Nitrosylschwefelsäure (Gureman) 648.
- 49 und 50. Apparat für gasanalytische Zwecke (Kippenberger) 665.
51. Dochtloser Benzinbrenner (Barthel) 721.
52. Westphal'sche Wage (Liversage) 722.
- 53 und 54. Luftpyrometer (von Jüptner) 723.
55. Viskosimeter (Wendriner) 724.
56. Gaswaschflasche (Meyer) 724.
57. Butterunters. (Violetta) 817.
58. Unters. von Petroleum (Riche und Halphen) 822.
59. Automatische Pipette (Greiner) 825.
60. Trockenkasten (Hoffmeister) 825.
61. Gasentwickler (Teclis) 826.
- 62 und 63. Benzolkern (Vaubel) 839 und 840.
64. Aräometer (Gird) 914.
65. Lysimeter (Rice) 914.
66. Filtrier- und Fällungsapparat (Fassbender und Engels) 914.
67. Best. von Chlor in Brom (Erchenbrecher) 980.
68. Kohlensäurebestimmungsapp. (Christomanos) 956.
69. Apparat zur Best. der Kohlensäure in der Luft (Cohen und Appleyard) 957.
- 70—72. Sicherheitsvorrichtung für Reiter (Parker) 1025.
73. Destillationsapparat (Barillot) 1026.
- 74 und 75. Gerät zum Einstellen schänmender Fll. (Gawalowski) 1026.
76. Aërodektorkölbchen (Gawalowski) 1027.
77. Trockenschrank (Gawalowski) 1028.
78. Trockenschrank (L. Meyer) 1029.
79. Turbine (Peters und Rost) 1029.
80. Schüttelvorrichtung (Peters und Rost) 1030.
81. Bürette (Eriksson) 1061.
82. Nachweis von Arsen (Barillot) 1062.
83. Unters. der Butter (Killing) 1066.

Osborne, T. B. 1049.	Rost 1029.	Schwiening, H. 1046.	Utescher, E. 1054.
Parker, C. E. 1025.	Schäfer, W. 1061.	Souheur, L. 1057. 1058.	Varet, R. 1032.
Peters 1029.	Schall, C. 1031.	Streintz, F. 1030.	Vetere, V. di 1065.
Peters, R. 1045.	Scharizer, R. 1034.	Thaddée, K. 1058.	Vivien, A. 1070.
Pictet, R. 1030.	Scherpe, R. 1068.	Thoms, H. 1053.	Vogel, J. 1051.
Poehl, A. W. 1053.	Schütz, E. 1057.	Traube, H. 1032. 1033.	Yabe, K. 1048. 1049.
Rassow, B. 1035.	Schunck, E. 1043.	Tauji, C. 1049.	Zsigmondy, R. 1063.

Alehnige Inseraten-Annahme
bei **Rudolf Mosse**
Annoncen-Expedition
für sämtliche Zeitungen
Deutschlands u. d. Auslandes.

Hamburg, Berlin, Breslau, Chemnitz, Cöln a. Rh., Dresden, Frankfurt a. M., Leipzig, Magdeburg, Mannheim, München, Nürnberg, Prag, Stuttgart, Wien, Zürich, London.

Anzeigen.

Inserations-Gebühren
für die
60 mm breite Petitzeile
20 Pfennige.

Analytische [169]
Waagen und Gewichte
empfiehlt billigst
Aug. Degenhardt,
Cassel, Jordanstr. 2.

Japanlackfarbe,
peinture brillante du Japon,
schützt Holz und Metalle gegen atmo-
sphärische Einflüsse besser als Ölanstrich
oder Lacküberzug. [118]
Societät Molijn & Co., Rotterdam.

Jute-Sackband,
4 fach bis 6 fach à 60 Pf. per Kilogr., 8 fach
bis 11 fach à 65 Pf. per Kilogr.

Sackcordel,
gute, starke Qualität à 75 Pf. per Kilogr.
Plombenschnur
zum Zubinden der Säcke, welche plom-
biert werden sollen, à 100 Pf. per Kilogr.

Näh-Bindfaden
zum Zunähen der Säcke à 110 Pf. per
Kilogr. liefern als Spezialität [138]
Brüder Holt Schmidt,
Braunschweig. 67.

Buchhandlung Gustav Fock, Leipzig,
Magazingasse
sucht zu **kaufen** und bittet um
Angebote: [171]

Liebig's Annalen
der Chemie u. Pharmacie
vom Beginn ab. Auch kleinere Serien,
sowie Angebote einzeln. Bände erbeten!

Repetitorium der Chemie.

Von
Dr. Carl Arnold.
Sechste, verbesserte und ergänzte Auflage.
Preis gebunden M. 6.—.

Arbeitsmethoden für organisch-chemische Laboratorien.

Von
Dr. Lassar-Cohn.
Zweite, vermehrte und verbesserte Auflage.
Mit 42 Fig. im Text. Preis M. 7.50.

Physikalisch-chemische Methoden.

Von
Dr. J. Traube.
Mit 97 Abbildungen im Text.
Preis M. 5.—.

Spezielle Methoden der Analyse.

Anleitung
zur Anwendung physikalischer Methoden in der Chemie
von
G. Krüss.
Mit 35 Abbildungen im Text.
Zweite, durchgesehene und vermehrte Auflage.
Preis M. 3.50.

Technik der Experimentalchemie.

Von
Dr. Rudolf Arendt.
Zweite umgearbeitete Auflage.
Mit 780 in den Text eingedruckten Holzschnitten
und einer Tafel.
Preis brosch. M. 20.—, geb. M. 22.50.

Verlag von **Leopold Voss in Hamburg.**

Verlag von LEOPOLD VOSS in Hamburg, Hohe Bleichen 34.

DIE CAUSALE BEHANDLUNG
DER
TUBERCULOSE.

EXPERIMENTELLE UND KLINISCHE STUDIEN

VON

EDWIN KLEBS.

MIT EINER PHOTOGRAVURE, SIEBEN FARBEN- UND NEUNZEHN KURVENTAFELN
VIER FIGUREN IM TEXT UND EINER STATISTISCHEN BEILAGE.

Preis gebunden M. 30.—.

Ihrer Königlichen Hoheit
der Grossherzogin Luise von Baden
gewidmet.

Durch die meisten Buchhandlungen des In- und Auslandes zu beziehen.

Platinschmelze und Platinaffinerie

der Tentelew'schen chemischen Fabrik bei St. Petersburg.

Chemisch reines Platin in Barren, Blech, Draht (hart oder weich), Tiegel, Schalen.
Konzentrationsgefäße für Schwefelsäure und sonstige Geräte, auch nach Zeichnung.
Platinbruch wird in Zahlung genommen. — Adresse:

Tentelew'sche chemische Fabrik, St. Petersburg.

„Universal“-Knet- und Misch-Maschine.

Patent Werner-Pfleiderer.

93



Schutzmarke.

Beste Maschine für alle in der chemischen, pharmazeutischen und keramischen Industrie vorkommenden Mischungen, Knetungen, Malazierungen, Incorporierungen, Emulsionen etc.

Ferner Spezialitäten:

Walzwerke, Pressen, Pillenmaschinen,
Siebmaschinen etc.

Werner & Pfleiderer,
Cannstatt — Berlin — Wien — Paris — London.

Pa. Referenzen. Patente in allen Ländern.

72 nur höchste Auszeichnungen. Chicago 1893: 2 Medaillen, 6 Diplome.

Prospekte gratis und franco. Versuche werden kostenlos vorgenommen.

PERIODICAL

